Zur Kenntnis

des

m-Tolylhydroxylamins und β-Phenylhydroxylamins.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

Leon Ter-Sarkissjan
aus BAKU (Kaukasus).

Begutachtet von den Herren:
Prof. Dr. R. NIETZKI.
Prof. Dr. E. BAMBERGER.

ZÜRICH
DRUCK VON J. SCHABELITZ
1899

Zur Kenntnis

des

m-Tolylhydroxylamins und β-Phenylhydroxylamins.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

Leon Ter-Sarkissjan
aus BAKU (Kaukasus).

Begutachtet von den Herren:
Prof. Dr. R. NIETZKI.
Prof. Dr. E. BAMBERGER.

ZÜRICH
DRUCK VON J. SCHABELITZ
1899

Meinem lieben Vater

in Dankbarkeit

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums zu Zürich ausgeführt.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. **E. Bamberger,**

für seine Unterstützung und das rege Interesse, welches er meinen Arbeiten stets entgegenbrachte, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Zürich, Oktober 1898.

Leon Ter-Sarkissjan.

Einleitung.

Durch Reduktion aliphatischer Nitrokohlenwasserstoffe wurden, wie *V. Meyer* und *Hoffmann* [1]) gezeigt haben, Alkylhydroxylamine erhalten. Diese Reduktion, auf aromatische Nitroverbindungen übertragen, führte nicht zu demselben Resultate, sondern es wurden nur primäre aromatische Amine erhalten. Infolge dieses verschiedenen Verhaltens der aromatischen Nitrokörper von denen der Fettreihe sprach *V. Meyer* [2]) schon die Vermutung einer Strukturverschiedenheit der beiden Körperklassen aus.

Der Grund, dass die Reduktion nie zu den Alphylhydroxylaminen führte, lag aber nicht in der Natur der aromatischen Nitrokörper, sondern in den angewandten Reduktionsmitteln. Bekanntlich geben Nitrobenzol und seine Homologen bei Anwendung gewöhnlicher Reduktionsmittel keine Alphylhydroxylamine.

Reduktion mit Schwefelammonium führt zu Anilin, [3]) ebenso nascierender Wasserstoff bei Verwendung von Zinn und Salzsäure. Zinkstaub und Salzsäure geben eigentümlicherweise meistens chlorhaltige Reduktionsprodukte. [4])

Andererseits erhält man durch Reduktion von Nitrobenzol mit alkalischen Agentien nur Zwischenprodukte: die Azoxy- und Azokörper.

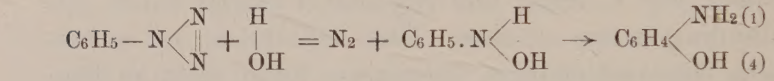
---

[1]) Ber. 24, 3531.
[2]) Ber. 24, 3534.
[3]) Ann. 44, pag. 286.
[4]) Ber. 20, 1567.

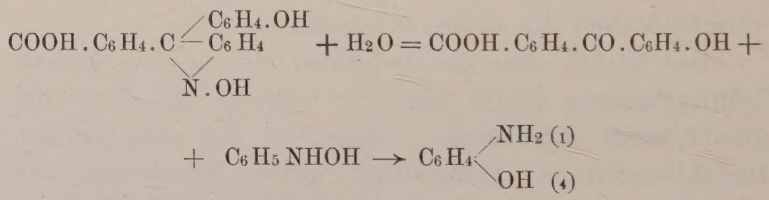
So erhielt *Zinin*[1]) u. a. durch Reduktion mit alkoholischem Kali Azoxybenzol. Dasselbe Produkt erhielt *Werigo*[2]) bei Verwendung von Natriumamalgam.

Andere Versuche, die zur Gewinnung des Phenylhydroxylamins besonders geeignet erschienen, führten zu Zersetzungsprodukten oder meistens Umlagerungsprodukten desselben.

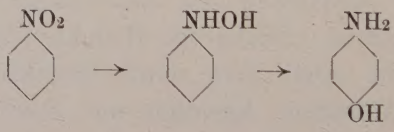
Durch Kochen von Diazobenzolimid mit Schwefelsäure erhielt *P. Griess*[3]) p-Amidophenol:



P. Friedländer[4]) erhielt bei der Natronschmelze des Phenolphtaleïnoxyms, anstatt zu erwartenden Phenylhydroxylamins, auch p-Amidophenol:



Durch elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol bei Gegenwart von Schwefelsäure erhielt *Gattermann* ebenfalls p-Amidophenol:[5])



---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 36, pag. 93.
[2]) Ann. 135, pag. 176.
[3]) Ber. 19, pag. 314.
[4]) Ber. 26, pag. 177.
[5]) Ber. 26, pag. 1845.

Alle diese Reaktionen führen zu der Vermutung, dass dabei ohne Zweifel intermediär Phenylhydroxylamin gebildet und dies letztere durch Einwirkung der angewandten Agentien zu p-Amidophenol umgelagert wird.

Endlich ist es im Jahr 1894 *Bamberger*[1]) und *Wohl*[2]) gelungen, unabhängig von einander, eine Methode auszuarbeiten, wonach aromatische Hydroxylamine in überraschend einfacher Weise dargestellt werden.

Durch Kochen von Nitrokohlenwassertoff mit Zinkstaub und Wasser gelingt die Darstellung dieser Körper sehr leicht. Die Reaktion findet in folgender Weise statt:

$$C_6H_5NO_2 + 2Zn + 3H_2O = C_6H_5NHOH + 2Zn(OH)_2.$$

Allein die Reduktion des Nitrobenzols mit Zink und Wasser ist schon von *Kremer*[3]) ausgeführt worden, wobei er aber nur Anilin erhalten hat; das intermediär entstandene Phenylhydroxylamin ist von ihm übersehen worden.

Zwar ist es nicht möglich, die Reduktion nur auf Alphylhydroxylamine zu beschränken (es entstehen nebenbei Azoxy-, Nitroso-, Anilin u. s. w.), aber es lässt sich doch die Ausbeute bis 85—90 % der Theorie führen.

Ein weiterer Beitrag zur Kenntnis aromatischer, substituierter Hydroxylamine ist die vorliegende Arbeit.

---

[1]) Ber. 27, pag. 1347.
[2]) Ber. 27, pag. 1434.
[3]) Jahresber. über Fortschritte der Chemie 1863, pag. 410.

Theoretischer Teil.

Von dem anorganischen Hydroxylamin lassen sich zwei Reihen von substituierten Hydroxylaminen ableiten. Sie unterscheiden sich wesentlich dadurch, dass im einen Falle der organische Rest die Stelle des Wasserstoffs in der Hydroxylgruppe, im zweiten die des an Stickstoff gebundenen Wasserstoffs annimmt. Im ersten Falle entstehen die sogenannten α-substituierten, im zweiten die β-substituierten Hydroxylamine:

$$\begin{array}{ccc} & NH_2 - OH & \\ \swarrow & & \searrow \\ R.HN-OH & & NH_2.O.R \end{array}$$

Die durch neutrale Reduktion der aromatischen Nitrokörper entstehenden Alphylhydroxylamine gehören der β-Reihe, weil sie äusserst leicht, in glatten Reaktionen in die entsprechenden Amidophenole, Azoxybenzole, Azobenzole und Diazooxyamidoverbindungen übergeführt werden können.

In der Kette der Reduktionsprodukte, welche von Nitrotoluol stufenweise bis Toluidin entstehen, nimmt β-Tolylhydroxylamin die Stelle zwischen Azo- und Hydrazotoluol ein:

$$CH_3.C_6H_4.NO_2 \rightarrow CH_3.C_6H_4.NO \rightarrow \begin{array}{l} CH_3.C_6H_4.N \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH_3.C_6H_4.N \end{array}\!\!\!> O \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} CH_3.C_6H_4.N \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ CH_3.C_6H_4.M \end{array} \rightarrow CH_3.C_6H_4.NHOH \rightarrow \begin{array}{l} CH_3.C_6H_4.NH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH_3.C_6H_4.NH \end{array} \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3.C_6H_4.NH_2.$$

Besonders mit Hydrazotoluol hat β-Tolylhydroxylamin in seinen Eigenschaften gewisse Uebereinstimmungen; z. B. leichten Zerfall des Moleküls in Oxydations- und Reduktionsprodukte; dann leichte Umlagerung durch Säuren.

β-m-Tolylhydroxylamin ist ein ziemlich unbeständiger Körper; durch chemische und physikalische Angriffe zerfällt sein Molekül zu den verschiedensten Zersetzungsprodukten; meistens entstehen Azoxytoluol, Nitrotoluol, Toluidin, blaue Farbstoffe und Harze.

Einwirkung von Mineralsäuren.

Genau wie das anorganische Hydroxylamin bilden auch m-Tolyl- und β-Phenylhydroxylamine, infolge ihrer schwachen Basicität, mit Mineralsäuren Salze analoger Konstitution:

$NH_2.OH + HCl = NH_2.OH.HCl$

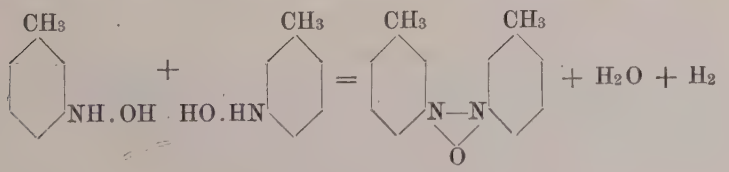
$CH_3.C_6H_4.NHOH + HCl = CH_3.C_6H_4.NHOH.HCl$

$C_6H_5.NHOH + HCl = C_6H_5.NHOH.HCl$

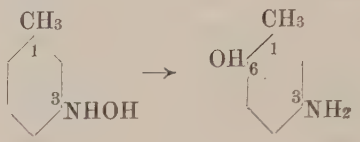
Diese Salze entstehen durch Einwirkung der Säuren in die Kälte.

Beim Erhitzen des m-Tolylhydroxylamins mit Mineralsäuren entstehen meistens dunkelviolette Farbstoffe, die den weiteren Untersuchungen entzogen blieben. Kalte konzentrierte Säuren hingegen bilden bei wochenlanger Einwirkung nicht im geringsten Farbstoffe.

Verdünnte Schwefelsäure bewirkt in der Hitze schon nach einigen Minuten langem Kochen vollständige Zersetzung des Moleküls. Es laufen dabei drei Prozesse nebeneinander. Erstens oxydiert sich ein Teil des Hydroxylamins zu Azoxy, indem m-Azoxytoluol gebildet wird:

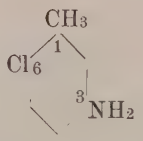


Zweitens bewirkt die Säure Umlagerung des Hydroxylaminmoleküls zu 3-Amido-6-Kresol ($CH^3 = 1$):

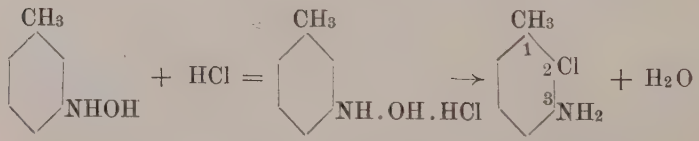


Schliesslich wirkt die heisse Säure auf Hydroxylamin farbstoffbildend ein.

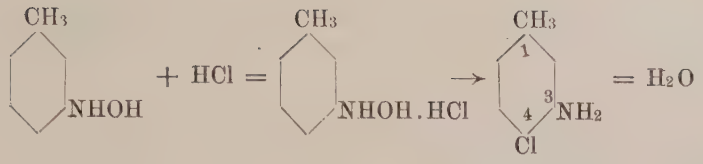
Interessant ist die Einwirkung von Salzsäure. Verdünnte, heisse Salzsäure wirkt auf m-Tolylhydroxylamin so, dass erstens der entsprechende Azoxykörper gebildet wird; dann tritt hiebei auch die Umlagerung des Moleküls zu 3-Amido-6-Kresol auf. Schliesslich wirkt die Säure substituierend ein, wobei nicht, wie zu erwarten, 6-Chlor-3-Toluidin,



sondern 2-Chlor-3-Toluidin entsteht:

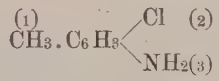


Wenn man hingegen mit bei 0° gesättigter Salzsäure arbeitet, so erhält man, ausser der oben erwähnten Base, noch 4-Chlor-3-Toluidin:

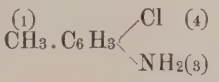


Die Ausbeute des letzteren ist nicht unbeträchtlich, allein im Vergleich mit 2-Chlor-3-Toluidin ist sie ziemlich klein.

Wie aus dem Obenstehenden zu ersehen, ist die Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf m-Tolylhydroxylamin so, dass von den Halogensubstitutionsprodukten zwei Basen entstehen, deren Chloratom in beiden Fällen eigentümlicherweise die Orthostellung zur Amidogruppe annimmt, einmal Ortho zu Methyl und Amido:

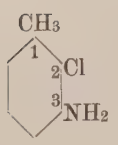


das andere Mal Ortho zu Amido, d. h. in der Stellung 4 im Benzolkern, also Para zur Methylgruppe:

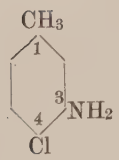


Nun wurde aber noch eine Base, ein Monochlor-m-Toluidin erhalten, deren Acetylprodukt bei 132—132,5 ° schmolz. Dies letztere samt dem öligen Anteil (s. Experimenteller Teil), mit Permanganat zu der entsprechenden Carbonsäure oxydiert, gab eine Chlor-m-Amidobenzoësäure, die bei 212 °, deren Acetylprodukt bei 262 ° schmolz. Diese Schmelzpunkte stimmen mit denen der 4-Chlor-3-Amidobenzoësäure zusammen, welche von *Griess* aus m-Diazobenzoësäure-Imid erhalten war.

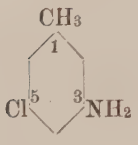
Die vier Monochlorsubstitutionsprodukte des m-Toluidins aber sind bekannt u. z. besitzen sie und ihre entsprechenden Acetylverbindungen folgende Schmelzpunkte:



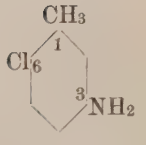
Schm.-P. 83,5° [1])



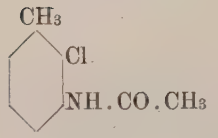
Schm.-P. 29—30° [2])



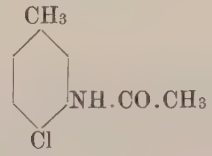
Flüssig [3])



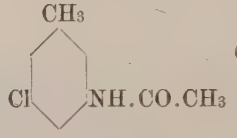
Schm.-P. 81° [4])



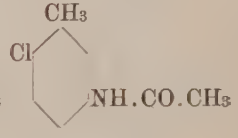
Schm.-P. 91,5° [5])



Schm.-P. 96° [6])

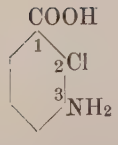


Schm.-P. 146° [7])

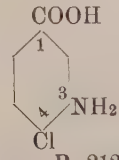


Schm.-P. 89° [8])

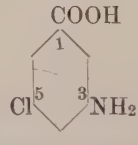
Die entsprechenden Oxydationsprodukte dieser Basen geben folgende Carbonsäuren:



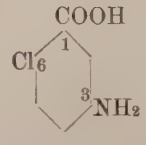
Schm.-P 185° [9])



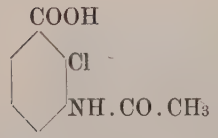
Schmp.-P. 212° [10])



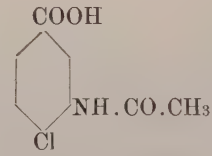
Schm.-P. 216° [11])



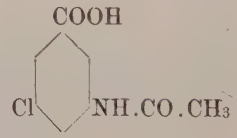
Schm.-P. 212° [12])

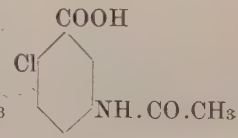


Schm.-P. 212,5°
Siehe Experim. Teil.



Schm.-P. 262°
Siehe Experim. Teil.

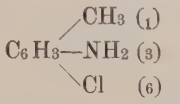




---

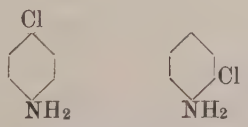
[1]) Siehe Experim. Teil.
[2]) Ber. 18, 2601; Ber. 19, 2442.
[3]) Ber. 20, 2419.
[4]) Ann. 168, 206; Ber. 20, 200.
[5]) S. Experim. Teil.
[6]) Ber. 18, 2601; Ber. 19, 2442.
[7]) Ber. 20, 2419.
[8]) Ber. 20, 201.
[9]) Ber. 19, 316.
[10]) Ber. 19, 315.
[11]) Ann. 222, 90.
[12]) Ann. 147, 264; Ann. 222, 198.

Im Basengemisch (s. Experimenteller Teil) konnte keine der 6-Chlor-3-Amidobenzoësäure entsprechende Base:



nachgewiesen werden, ebenso kein 5-Chlor-3-Toluidin. Es bleiben also nur noch 2-Chlor-3-Toluidin und 4-Chlor-3-Toluidin, von welchen das erstere bei 83,5 °, sein Acetylprodukt bei 91,5 ° schmilzt. Es sollte also im Oel noch 4-Chlor-3-Toluidin vorhanden gewesen sein, welches allerdings entweder ölig oder in Form der Base, deren Acetylprodukt bei 132—132,5 ° schmilzt, obgleich für Acet-4-Chlor-3-Toluidin von *Gattermann* und *Goldschmidt* als Schmelzpunkt 96 °, hingegen von *Claus* [1]) für dasselbe Produkt 124 ° gefunden worden sind.

Auf β-Phenylhydroxylamin wirkt die bei 0 ° gesättigte Salzsäure auch substituierend ein, wobei auch zwei Reihen von Halogensubstitutionsprodukten entstehen, u. z. Para- und Ortho-Chloranilin:



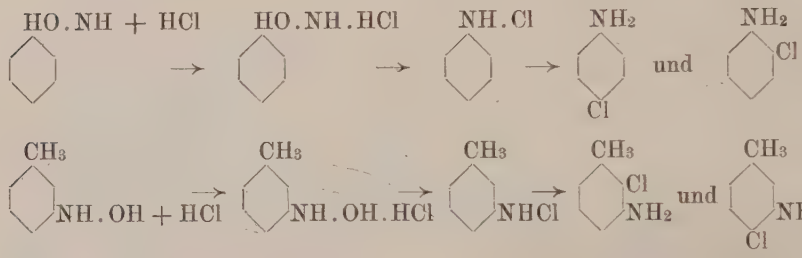
In diesem Falle ist die Menge des Orthoproduktes verhältnismässig so klein, dass es kaum möglich wäre, dasselbe nachzuweisen, wenn man von einigen Grammen Hydroxylamin ausgehen würde. Deshalb wurden 55 g β-Phenylhydroxylamin auf einmal verarbeitet und es wurden dabei etwa 3 g bei 79 ° schmelzendes Acet-o-Chloranilin erhalten (Schmelzpunkt des reinen Acet-o-Chloranilins ist 87 °).

Löb [2]) erhielt bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrobenzol in Gegenwart von Salzsäure o- und p-Chlor-

[1]) J. pr. [2] 46, 29.
[2]) Ber. 27, pag. 1552.

anilin, die durch Umlagerung aus dem hypothetischen Phenylchloramin entsanden zu sein scheinen. Ausserdem zeigte *Bender* [1]) die leichte Umlagerungsfähigkeit von Acetylphenylchloramin in Chloranilin.

Diese hypothetischen Alphylchloramine scheinen auch als Zwischenprodukte bei der Einwirkung von Halogensäuren auf Phenyl- und Tolylhydroxylamine zu entstehen:



In dieser Einwirkung von Salzsäure auf aromatische Hydroxylamine finden wir auch die Erklärung jener lange bekannten Thatsache, dass bei der Reduktion aromatischer Nitrokohlenwasserstoffe in salzsaurer Lösung neben den reinen Basen stets kleinere Mengen gechlorter Amidoverbindungen auftreten.

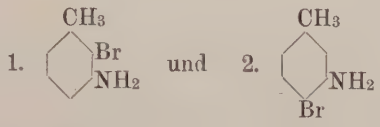
Fittig [2]) erhielt aus p-Bromnitrobenzol, reduziert in salzsaurer Lösung, Chlorbromanilin, *Jannasch* [3]) aus Nitroxylol ein gechlortes Xylidin. Hierauf stellt *Koch* [4]) fest, dass alle Nitrokohlenwasserstoffe, mit Zinkstaub und Salzsäure reduziert, stets chlorhaltige Produkte liefern.

Beim Einwirken von verdünnter, heisser Bromwasserstoffsäure auf m-Tolylhydroxylamin entstehen ausser den genannten Azoxy, Amidokresol und blauen Farbstoffen

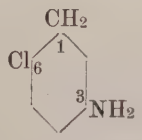
---

[1]) Ber. 19, 2272.
[2]) Ber. 7, pag. 1175; Ber. 8, pag. 15.
[3]) Ann. 176, pag 5.
[4]) Ber. 20, 1567.

noch Bromsubstitutionsprodukte, u. z. dürfte aus Analogiegründen die Wahrscheinlichkeit ausgesprochen werden, dass auch dabei das Bromatom, analog dem Chlor, die Stelle 2 oder 4 im Benzolkerne annehmen würde:



In der That ist die Basé 1 erhalten worden, denn sie besitzt einen Schmelzpunkt (80,5—81 °), der nicht mit dem zu erwartenden 6-Brom-3-Toluidin

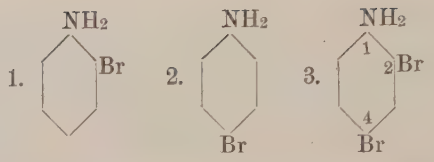


übereinstimmt, dessen Schmelzpunkt von *Neville* und *Winther* [1]) u. a. zu 78,4—78,8 ° konstatiert worden ist. Wenn man erstens mit bei 0 ° gesättigter Säure arbeitet, zweitens grössere Mengen Hydroxylamin verarbeiten würde, so ist es sehr wahrscheinlich, dass man, analog der Salzsäure, ausser 2-Brom-3-Toluidin, auch 4-Brom-3-Toluidin erhalten würde, da ja, wie oben erwähnt, die Menge des letzteren so klein ist, dass man es nur dann nachweisen kann, wenn man mit grösseren Mengen Hydroxylamin arbeitet.

Anders verhält sich β-Phenylhydroxylamin gegen bei 0 ° gesättigte Bromwasserstoffsäure. Es entstehen bei Einwirkung der letzteren auf β-Phenylhydroxylamin ausser o- und p-Bromanilin noch ein Disubstitutionsprodukt, ein Dibromanilin von der Stellung 2,4:

---

[1]) Ber. 13, pag. 963.

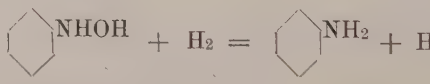


1 und 3 wurden als verhältnismässig schwächere Basen von 2 durch Wasserdampfdestillation aus saurer Lösung getrennt.

Ganz anders verläuft die Reaktion, wenn man auf β-Phenylhydroxylamin bei 0° gesättigte Jodwasserstoffsäure einwirken lässt.

Während Salz- und Bromwasserstoffsäuren auf β-Phenylhydroxylamin substituierend einwirken, wobei das betreffende Halogen in den Benzolkern eintritt, ist dies bei der Jodwasserstoffsäure nicht der Fall. Letztere zersetzt sich dabei zu Jod und Wasserstoff, von welchen das zweite auf β-Phenylhydroxylamin reduzierend einwirkt; hingegen reicht die oxydierende Kraft des frei gewordenen Jods dahin, dass fast die Hälfte des β-Phenylhydroxylamins unter Bildung geringerer Mengen blauer Farbstoffe verkohlt wird. Es entsteht kein Azoxybenzol, kein Amidophenol und die Menge der sonst reichlich entstehenden Farbstoffe wird zum Minimum reduziert.

Die Menge des dabei entstehenden Anilins beträgt ungefähr 50 % der Theorie:



Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure.

Durch das in der Ueberschrift angeführte Agens leidet β-Phenylhydroxylamin eine merkwürdige Zersetzung. Es entstehen wohl Azoxybenzol, Amidophenol, wahrscheinlich auch p-Fluoranilin, aber die Mengen dieser Körper sind so klein, dass sie kaum zu erwähnen wären.

Wallach [1]) stellte p-Fluoranilin dar, indem er p-Fluornitrobenzol mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung reduzierte. Das dabei erhaltene p-Fluoranilin war bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, obgleich man der Analogie nach erwarten kann, dass sich der Körper zum Erstarren bringen lassen wird. Der niedrige Schmelzpunkt des p-Fluoranilins führt *Wallach* darauf zurück, dass dem verwendeten, durch Nitrierung von Fluorbenzol dargestellten Fluornitrobenzol noch kleine Mengen der Orthoverbindung beigemengt waren, deren Gegenwart vielleicht die Erstarrung des p-Fluoranilins verhinderten.

Durch Dampfdestillation des basischen Aetherrückstandes (s. Experimenteller Teil) wurde ein Oel erhalten, welches durch Chlorkalklösung nicht die charakteristische Farbenreaktion des Anilins zeigte; dasselbe erstarrte nach einigen Tagen zu langen Nadeln und ergab wie p-Fluoranilin ein schwer lösliches schwefelsaures Salz.

In weitaus überwiegender Menge entsteht aber durch Einwirkung von bei 0° gesättigter Fluorwasserstoffsäure auf β-Phenylhydroxylamin ein prachtvoll blauer, basischer, fluorfreier Farbstoff, dessen fluorwasserstoffsaure, salzsaure und schwefelsaure Salze grün gefärbt sind.

Fast 85 % des β-Phenylhydroxylamins verwandeln sich in diesem Körper.

Einwirkung von schwefliger Säure.

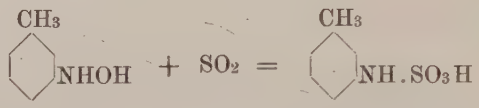
Durch Einleiten von schwefliger Säure in wässerige Phenylhydroxylaminlösung bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich, vermutlich unter primärer Salzbildung, vorwiegend o-Anilinsulfonsäure, neben schwefelsaurem Anilin und etwas, qualitativ durch Spaltung in die Komponenten nachweisbare, Phenylsulfaminsäure. [2])

---

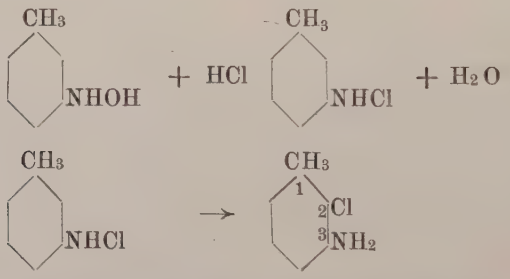
[1]) Ann. 235, pag. 267.

[2]) Vergl. Dissertation von *Hindermann*. Zürich 1896.

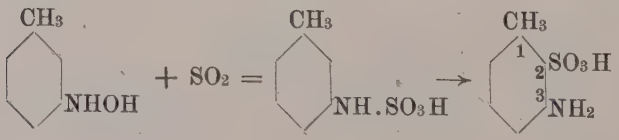
Ganz analog verläuft die Reaktion (bis auf Entstehung einer o-Amidosulfonsäure), wenn trockene schweflige Säure in die ätherische Lösung von m-Tolylhydroxylamin eingeleitet wird. Unter vorübergehender Bildung eines Salzes tritt die SO_2-Gruppe in das Molekül ein. Die anfangs gebildete m-Tolylsulfaminsäure erleidet zum grössten Teil eine Umlagerung, indem ein Wasserstoffatom des Benzolkernes mit der Sulfogruppe seine Stellung vertauscht:



Nun, wenn man aber die Art der Einwirkung der Halogensäuren auf m-Tolylhydroxylamin in Betracht zieht, d. h. wenn das dabei intermediär entstehende Tolylchloramin sich, wie das folgende Schema zeigt, hauptsächlich in 2-Chlor-3-Toluidin umlagert:



so ist es, der Analogie nach, auch bei der entsprechenden Verbindung der schwefligen Säure — Tolylsulfaminsäure — zu erwarten, dass sie im Sinne der obigen Gleichung sich umlagern wird, indem 3-Toluidin-2-Sulfonsäure sich bildet:



während der gewöhnliche Zerfall der m-Tolylsulfaminsäure in Base und Schwefelsäure ist, welche ebenfalls im Reaktionsprodukte sich vorfinden, neben m-Azoxytoluol und schwefelsaurem m-Toluidin.

Schon *Raschig* zeigte, dass Verbindungen, welche die Hydroxylgruppe am Stickstoff gebunden enthalten, Neigung besitzen, mit schwefliger Säure Kondensationsprodukte zu liefern. Und er erhielt aus salzsaurem Hydroxylamin mit schwefliger Säure glatt die Amidosulfonsäuren, und glaubte annehmen zu können, dass auch organische Hydroxylaminderivate in dieselbe Reaktion eingehen werden.[1]) Wegen der viel geringeren Beständigkeit des organischen m-Tolylhydroxylamins ist der Prozess nicht glatt durchführbar.

Während seit langer Zeit Sulfaminsäuren aliphatischer Basen und Substituierte derselben bekannt waren, gelang es erst vor wenigen Jahren, Abkömmlinge dieser Klasse auch in der aromatischen Reihe studieren zu können. Aliphatische Basen, mit kräftigen Sulfurierungsmitteln (Schwefelsäureanhydrid, Sulfurylchlorid) behandelt, geben die entsprechenden Sulfaminverbindungen. Jene dagegen, mit aromatischen Basen zusammengebracht, liefern Amidosulfonsäuren. *Beilstein* und *Wiegand*[2]) glaubten daher, in diesem verschiedenen Verhalten ein typisches Unterscheidungsmittel der Basen der beiden Reihen gefunden zu haben. Dagegen stellte *Traube*[3]) fest, dass die Sulfogruppe je nach den Reaktionsbedingungen bald Wasserstoff des Kerns, bald Amidowasserstoff zu ersetzen vermag, somit sowohl Sulfon- als auch Sulfaminderivate der aromatischen Basen dargestellt werden können. Das erstere nach der lange geübten Methode, das andere dagegen, indem man die Base,

---

[1]) Vergl. E. v. Meyer, Chem. Zeitung 1898, pag. 806.

[2]) Ber. 16, 1264; Ber. 14, 1810; Ber. 15, 1610; Ann. 222, 116; Ann. 230, 287.

[3]) Ber. 23, 1654; Ber. 24, 361.

in Chloroform gelöst, bei niedriger Temperatur mit Chlorsulfonsäure behandelt. Er beobachtete auch das Auftreten von Phenylsulfaminsäure bei der direkten Vereinigung von Anilin mit Chlorsulfonsäure, wodurch er zu der Vermutung geführt wurde, es gehe dieser der Sulfaminsäurebildung als primärer Prozess voran, und erst infolge der hohen Temperatur lagere sie sich in Sulfanilsäure sekundär um.

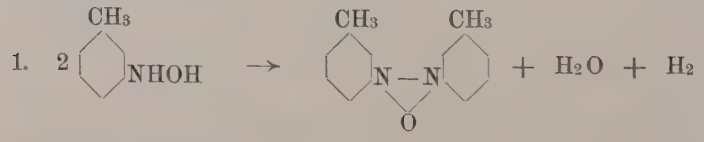
Eine neue Darstellungsmethode aromatischer Sulfaminsäuren haben *Paal* und *Kretschner*[1]) gegeben; ferner ist es *Paal* und *Janike*[2]) gelungen, zwei aromatische Sulfaminsäuren frei darzustellen, während bis dahin dieselben nur in Form ihrer Salze bekannt waren.

Einwirkung von Natronlauge.

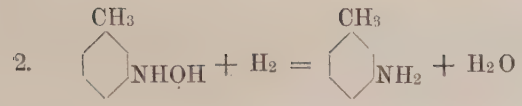
Konzentrierte Natronlauge wirkt auf m-Tolylhydroxylamin, indem hauptsächlich m-Azoxytoluol gebildet wird: daneben aber entsteht in kleinen Mengen m-Nitrotoluol, m-Toluidin und Amidokresol. Mit Lauge erhält man schon in einer verdünnten Lösung des m-Tolylhydroxylamins eine milchige Trübung, hingegen dauert es volle zehn Tage, bis 3 g Hydroxylamin mit 65 cc 33 %iger Natronlauge vollständig umgesetzt werden.

Beim Eintragen von m-Tolylhydroxylamin in die konzentrierte Natronlauge findet eine teilweise Auflösung statt, was eine intermediäre Bildung des Natronsalzes nicht bezweifeln lässt.

Die Zersetzung findet ihren Ausdruck in den folgenden Gleichungen:



[1]) Ber. 27, 1242.
[2]) Ber. 28, 3160.

2. 

Der grösste Teil des Hydroxylamins erfährt eine Zersetzung im Sinne der ersten Gleichung. Der dabei frei werdende Wasserstoff wirkt auf ein anderes Molekül Hydroxylamin reduzierend ein, indem m-Toluidin entsteht.

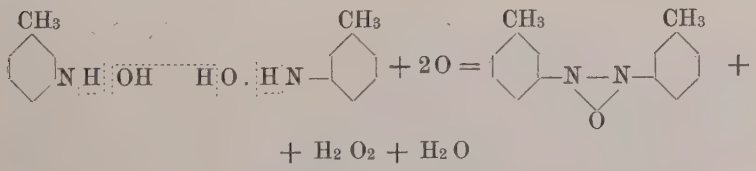
Da aber die Menge des gefundenen m-Toluidins kleiner ist als nach der obigen Gleichung entstehen sollte, so ist anzunehmen, dass neben diesen Hauptreaktionen noch andere gleichzeitig vor sich gehen, welche auschliesslich Oxydationsprodukte liefern.

Einwirkung von Luft.

Durch Einleiten von Luft in eine Tolylhydroxylaminlösung entsteht hauptsächlich m-Azoxytoluol; daneben bilden sich untergeordnet m-Toluidin, m-Nitrotoluol und beträchtliche Mengen Wasserstoffsuperoxyd. Gegenüber dem Luftsauerstoff ist m-Tolylhydroxylamin sehr empfindlich und es ist daher schwierig, eine vollkommen klare, wässerige Lösung desselben zu erhalten.

Dennoch muss man 24 Stunden lang Luft durchleiten, bis 2 g Tolylhydroxylamin vollständig zersetzt werden.

Die Reaktion kann nach folgender Gleichung veranschaulicht werden:



Wie aus der Gleichung zu ersehen, treten 2 Moleküle Hydroxylamin unter Bildung von m-Azoxytoluol zusammen, wobei ein Molekül Wasser und zwei Atome Wasserstoff

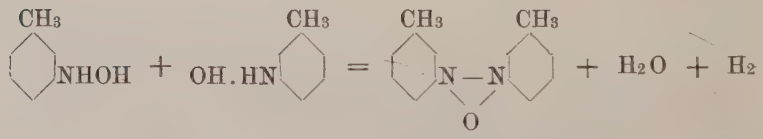
austreten. Die beiden Atome Wasserstoff vereinigen sich dann mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasserstoffsuperoxyd.

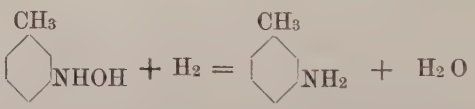
Die Ausbeute an H_2O_2 ist fast 80 % der Theorie.

Zersetzung des m-Tolylhydroxylamins beim Erhitzen.

Während m-Tolylhydroxylamin gegen die bisher besprochenen Agentien verhältnismässig eine mehr oder weniger grössere Beständigkeit besitzt, ist es andererseits gegen die Hitze kolossal empfindlich. Wenn man es auf dem Wasserbade für sich erhitzt, so findet schon in wenigen Sekunden unter Gasentwicklung (H) und Wasserabspaltung eine vollständige Zersetzung des Moleküls statt. Die Reaktionsprodukte dabei sind vorwiegend m-Azoxytoluol, daneben etwas m-Toluidin.

Die Zersetzung geschieht nach folgender Gleichung:



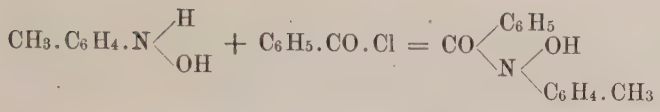


Einwirkung von Chlorkohlensäureester.

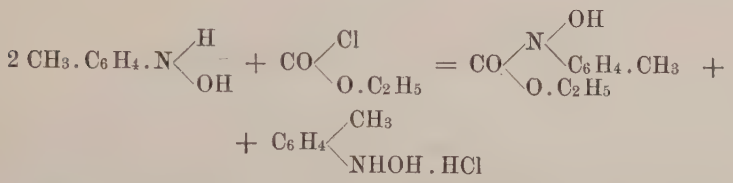
Beim Behandeln von para-Tolyl- und β-Phenylhydroxylamin mit Benzoylchlorid entstehen, durch Austausch eines an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms gegen Säureradikal, die sogenannten Hydroxamsäuren, welche mit dem von *W. Lossen* entdeckten Körper Aehnlichkeit besitzen. [1])

---

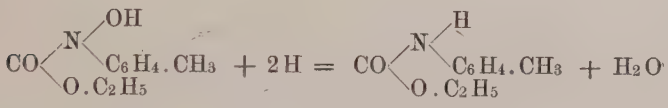
[1]) Vergl. Dissertation von *Blaskopf*. Basel 1896.



In ganz analoger Weise könnte vermutlich die Reaktion stattfinden, wenn man m-Tolylhydroxylamin mit Chlorkohlensäureester zusammenbringt:



Das dabei entstandene m-Tolyloxyurethan ist flüssig, gibt mit Eisenchlorid eine intensive violettblaue Färbung, was die Anwesenheit von $= N - OH$ andeutet. Durch Reduktion des Körpers mit Zinkstaub und Eisessig entsteht wahrscheinlich m-Tolylurethan, indem die an Stickstoff gebundene Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt wird:



Cosak[1]) erhielt m-Tolylurethan, indem er nach *A. W. Hoffmanns* Methode[2]) Chlorkohlensäureester auf m-Toluidin einwirken liess. Das dabei entstandene Produkt konnte er bei — 47° zum Erstarren nicht bringen.

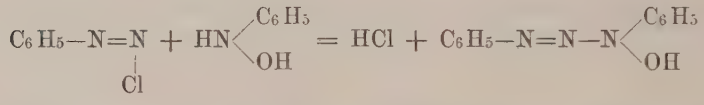
Ebenso konnte das oben erwähnte Reduktionsprodukt nicht zum Erstarren gebracht werden; die Löslichkeitsverhältnisse sind auch mit dem *Cosak*schen Urethan identisch; schliesslich spricht auch die Analyse für die obige

[1]) Ber. 13, 1090.
[2]) Ber. 3, 656.

Formel. Die bei Entstehung von m-Tolyloxyurethan frei gewordene Salzsäure wirkt auf ein anderes Molekül Hydroxylamin unter Bildung des salzsauren Salzes des letzteren, welches, mit Bicarbonat zersetzt, auf Tolylhydroxylamin verarbeitet wurde. Diese letzte Reaktion geht nicht glatt vor sich; es entstehen intermediär blauviolette Farbstoffe und Harze.

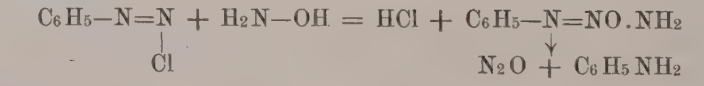
Einwirkung von Diazobenzolchlorid.

Durch Einwirkung von normalen Diazobenzolsalzen auf aromatische Hydroxylamine entstehen, wie *Bamberger* und *Blaskopf*[1]) gezeigt haben, Diazooxyamidoverbindungen. Die Reaktion verläuft hiernach nach folgender Gleichung:



Dass in der That das Reaktionsprodukt dieser Körper ist, beweist sein Verhalten gegen Säuren, wobei dementsprechende Spaltungsprodukte entstehen. Ausserdem zeigt der Körper ein den Diazooxyamidoverbindungen ungemein ähnliches Verhalten.

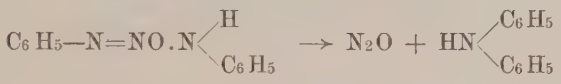
Mai[2]) hat beobachtet, dass bei der Einwirkung von neutralem Diazobenzolchlorid auf alkalische Hydroxylaminlösung zuerst das theoretisch anzunehmende Diazohydroxylamin entsteht, welches dann unter N_2O-Entwicklung in Anilin übergeht, d. h. ein Austausch von Diazo- gegen die Amidogruppe stattfindet:



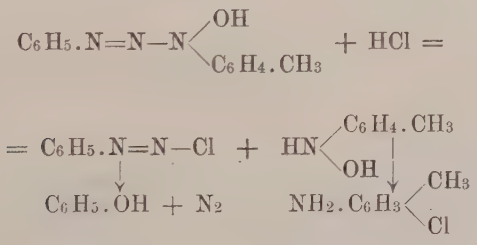
---

[1]) Vergl. Dissertation von *Blaskopf*. Basel 1896.
[2]) Ber. 25, 372.

Es wäre zu erwarten, dass diese intermediär entstehenden Diazohydroxylamine bei Anwendung von aromatischen Hydroxylaminen grössere Beständigkeit haben würden. Dies ist aber nicht der Fall, da ja durch Zersetzung des hypothetischen Alphyldiazohydroxylamins unter Stickoxydulabspaltung Diphenylamin entstehen sollte:



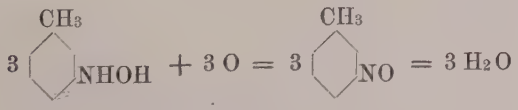
Eine derartige Umsetzung ist bis jetzt nicht beobachte; worden. Hingegen findet beim Kochen desselben mit Säuren Spaltung im Sinne seiner Komponenten statt.



Oxydation mit Kaliumbichromat.

Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydieren die -NH.OH-Gruppe des m-Tolylhydroxylamins zu Nitroso.

m-Nitrosotoluol scheidet sich in farblosen Nadeln ausgeschmolzen ist es grün.



Einwirkung von m-Nitrosotoluol.

m-Tolyhydroxylamin und m-Nitrosotoluol, in alkoholischer Lösung zusammengebracht in molekularen Verhältnissen, geben quantitativ m-Azoxytoluol:

$$\overset{(1)}{CH_3}.C_6H_4\overset{(3)}{NHOH} + \overset{(3)}{ON}.C_6H_4.\overset{(1)}{CH_3} =$$

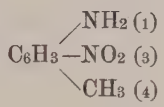
$$= CH_3.C_6H_4.\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{N-N}.C_6H_4.CH_3 + H_2O$$

Experimenteller Teil.

A. Ueber m-Tolylhydroxylamin.

Darstellung von m-Nitrotoluol. [1])

20 g m-Nitro-p-Toluidin



welches bei 116° schmilzt, wird mit der dreifachen Menge Alkohol und ebensoviel konzentrierte Schwefelsäure übergossen. Es entsteht eine schwarzbraune Lösung, wobei alles Nitrotoluidin in Lösung geht. Dann wird eine möglichst konzentrierte Lösung von berechneter Menge Natriumnitrit bereitet und die erste Lösung unter Zusatz von Nitrit allmählich diazotiert. Das Nitrotoluidin muss stark gekühlt und die Nitritlösung nur langsam, tropfenweise hinzugesetzt werden. Jeder Tropfen des Nitrits bildet bei der Berührung mit Nitrotoluidin eine feste Masse, die unter Gasentwicklung sich wieder auflöst.

Im Gange des Diazotierens macht sich der Aldehydgeruch bemerkbar.

---

[1]) Buchka. Ber. 22, I., pag. 832.

Nach dem Diazotieren lässt man die Flüssigkeit eine Zeit lang stehen, wobei langsame Gasentwicklung vor sich geht und die Lösung eine rötlichbraune Farbe annimmt.

Die über Nacht stehen gelassene Flüssigkeit hörte am anderen Tage erst auf, Gas zu entwickeln. Nachher erwärmt man die Lösung schwach auf im Wasserbade, wobei man die Ausscheidung eines roten Körpers beobachtet, welcher abfiltriert und durch Auswaschen mit Wasser von dem beigemengten Natriumsulfat befreit wurde. Die Menge desselben betrug 1,00 g; er wurde aus heissem Xylol umkrystallisiert und schmilzt konstant bei 276° (R).

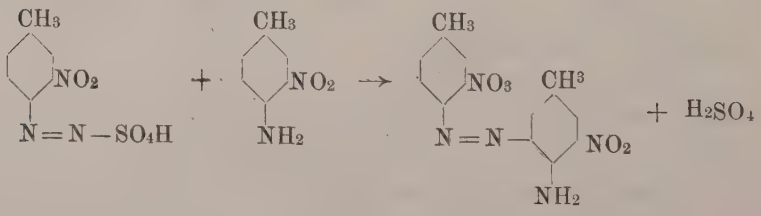
Im Filtrat verjagt man den Alkohol und unterwirft den Rückstand der Dampfdestillation. Das im Destillat sich ölig ausscheidende m-Nitrotoluol wird mit Aether abgehoben, die ätherische Lösung mit $CaCl_2$ getrocknet. Nach Entfernung des Aethers wurde das rückständig gebliebene Oel fraktioniert; die Fraktion, welche bei 219 bis 230° übergeht, besteht ausschliesslich aus m-Nitrotoluol und erstarrt bei guter Abkühlung.

Die Ausbeute an reinem m-Nitrotoluol war 8 g, oder in Prozenten 44,4 %.

Eine andere Probe, wobei 30 g m-Nitro-p-Toluidin verarbeitet wurden, gab 15 g reines m-Nitrotoluol, — 55,6 %.

Aus 50 g m-Nitro-p-Toluidin wurden ebenfalls 55,6 % m-Nitrotoluol erhalten.

Der bei 276° schmelzende, prachtvoll rot gefärbte, krystallinische Körper besitzt den Charakter eines Farbstoffes, dem vermutlich folgende Formel zukommt:



Dies erklärt sich dadurch, dass eine Lösung von m-Nitro-p-Toluidin diazotiert und, mit einem anderen Teil desselben gekuppelt, ein und denselben Körper gibt, der, aus Tylol umkrystallisiert, bei 276 ° konstant schmilzt.

Zu diesem Zwecke wurden 5 g m-Nitro-p-Toluidin in 12 g konzentrierte Schwefelsäure und 25 cc Wasser gelöst und unter Kühlung mit einer Lösung von 2,4 g Nitrit in wenig Wasser diazotiert. Nachdem die Diazolösung eine halbe Stunde gestanden hat, goss man zu dieser eine Lösung von 5 g m-Nitro-p-Toluidin in Alkohol. Am andern Tage hat sich die Flüssigkeit in einen Brei verwandelt, in welchem dunkelrot gefärbte Partikelchen suspendiert waren. Jetzt wurde die ganze Masse abfiltriert und der Niederschlag wiederholt mit heissem Wasser gewaschen. Der Trichterinhalt wurde auf Ton gebracht und ergab nach dem Trocknen 1,8 g Rohprodukt, welches, aus Xylol umkrystallisiert bei 276 ° konstant schmolz. Es wurde 0,8 g reiner, bei 276 ° schmelzender Farbstoff erhalten.

Eigenschaften.

Der Farbstoff ist ein prachtvoll rot gefärbter, in mikroskopischen Nadeln krystallisierender Körper. Er schmilzt, aus Xylol oder Benzol umkrystallisiert, bei 276 °; ist löslich in heissem Benzol, beim Erhitzen fällt er wieder in Flocken aus; löslich in heissem Xylol; sehr schwer, fast unlöslich in Alkohol, Aether, Petroläther, Wasser; schwer löslich in konzentrierter Salzsäure.

Darstellung von m-Tolylhydroxylamin.

5 g m-Nitrotoluol werden in einer Lösung von 2,5 g Ammonchlorid in 90 cc Wasser unter fortwährendem Schütteln mit 5,8 g Zinkstaub innerhalb 30 Minuten portionenweise beschickt, wobei die Temperatur nicht über 18 ° steigen soll. Hiebei wird das Nitrotoluol reduziert und es bildet

sich ein dicker Schlamm von $Zn(OH)_2$. Nachdem der gesamte Zinkstaub eingetragen ist, schüttelt man noch 15 Minuten weiter und saugt die noch schwach nach Nitrotoluol riechende Masse ab. Das Filtrat, welches etwas Hydroxylamin gelöst enthält, trübt sich bald, indem es in Berührung mit Luft sich oxydiert. Aus diesem Grunde ist die klare Lösung sofort auszusalzen und auszuäthern. Der Niederschlag, welcher die Hauptmenge des m-Tolylhydroxylamins enthält, wird auf dem Trichter bis zu einer ganz schwachen Färbung des Aethers mit letzterem ausgewaschen; der Trichterinhalt noch einmal in einem Kolben mit Aether durchgeschüttelt, bis keine Färbung des Aethers mehr zu sehen ist. Sämtliche Auszüge werden vereinigt und mit Chlorcalcium 5 Minuten geschüttelt. Der Aether wird abdestilliert, wobei zu beachten ist, dass, nachdem der grösste Teil des Aethers fort ist, keine Ueberhitzung des Rückstandes stattfinde, weil sich sonst dabei das m-Tolylhydroxylamin unter Gasentwicklung zersetzt; infolge dessen ist es ratsam, die letzten Spuren von Aether in einem Vacuumexsiccator wegzubringen. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibt ein dunkelgefärbtes Oel, welches kurz darauf erstarrt und sich der Hauptmenge nach als m-Tolylhydroxylamin erweist, daneben sehr kleine Mengen Azoxytoluol und unverändertes Nitrotoluol. Jetzt wird die ganze Masse in wenig Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Die in reichlicher Menge ausgeschiedenen Flocken bestehen aus m-Tolylhydroxylamin, die weiter, aus Benzol umkrystallisiert, bei 68,5 ° (R) konstant schmelzen.

Ausbeute = 3,3 g, was annähernd 75 % der Theorie entspricht.

Eigenschaften.

m-Tolylhydroxylamin, aus Benzol umkrystallisiert, gibt schöne, atlasglänzende, farblose Blätter, die bei 68,5 ° kon-

stant schmelzen; der Schmelzpunkt bleibt derselbe, wenn man den Körper aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Er löst sich schwer in kaltem, aber leicht in warmem Wasser, fällt beim Erkalten in schneeweissen, sechsseitigen Blättern aus mit etwas niedrigerem Schmelzpunkt, infolge der Zersetzung, welche beim Kochen des m-Tolylhydroxylamins mit Wasser eintritt. In Aether, Alkohol, Chloroform, Aceton ist er spielend löslich; ebenso leicht in warmem Benzol, schwer in warmem, unlöslich in kaltem Petroläther. m-Tolylhydroxylamin gibt, mit Eisenchloridlösung gekocht, starken Nitrosogeruch und reduziert *Fehling*sche Lösung.

m-Tolylhydroxylamin ist gegen Luft, Wasser, Wärme unbeständig. In einem geschlossenen Gefässe aufbewahrt, zersetzt es sich viel schneller als in einem offenen.

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf m-Tolylhydroxylamin.

3,25 g m-Tolylhydroxylamin wurden mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 9) übergossen und auf dem Rückflusskühler erhitzt. Es entsteht anfangs eine schwach gelbe, milchige Trübung, die allmählich in Dunkelviolett übergeht. Das Erhitzen setzt man so lange fort, bis alles Hydroxylamin in Reaktion gegangen ist, welches man folgenderweise erkennt: Die Hydroxylamingruppe — NH.OH — lässt sich bis Nitroso — NO — oxydieren, indem man einen Teil des ersteren mit etwas Eisenchlorid oder Bichromat kocht. Im Falle Hydroxylamin vorhanden ist, so tritt ein den Nitrosoverbindungen eigentümlicher stechender Geruch auf, was darauf hindeutet, dass die Reaktion noch nicht beendet ist. Im entgegengesetzten Falle spürt man nur einen schwachen Chinongeruch.

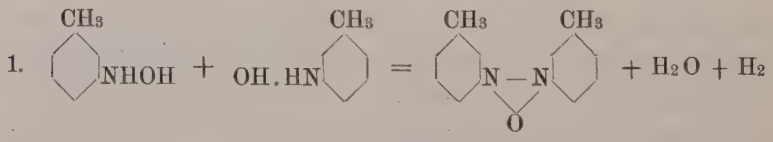
Nach 8 Minuten langem Kochen gibt eine Probe der Reaktionsmasse mit Eisenchlorid keinen Nitrosogeruch mehr,

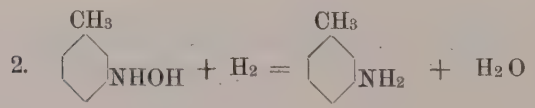
sondern einen schwachen Chinongeruch. Alsdann lässt man die Flüssigkeit erkalten und äthert zuerst sauer aus — Aether A; dann alkalisiert man stark mit Natronlauge, welches besser unter Kühlung vorzunehmen ist, und äthert wieder aus — Aether B. Den Rückstand neutralisiert man mit Kohlensäure und äthert abermals aus — Aether C.

Aetherauszug A.

Der über Chlorcalcium getrocknete Aether wurde abdestilliert und das rückständig gebliebene Oel mit Petroläther aufgenommen, worin es sich leicht löst, und aus demselben auskrystallisieren gelassen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren bekommt man einen schwach gelben, in langen Nadeln ausgebildeten Körper, welcher mit m-Azoxytoluol identifiziert wurde — durch seinen konstanten Schmelzpunkt 37 ° (R), durch *Levin*sche Reaktion — indem ein Teil des m-Azoxytoluols mit Zinn und konzentrierter Salzsäure gekocht, dann verdünnt, abfiltriert und das Filtrat mit einer verdünnten Chlorkalklösung versetzt wurde; es entsteht zuerst eine gelbliche Trübung, bei weiterem Zusatz von Chlorkalk ein gelber, flockiger Niederschlag. (Azoxybenzol gibt einen braunen Niederschlag, der dem Eisenhydroxyd sehr ähnlich ist.) Krystallhabitus und Farbe sind diejenigen des m-Azoxytoluols.

Seine Bildung kann nach folgendem Schema ausgedrückt werden:





Wie aus dem Schema ersichtlich, wirkt der bei der ersten Reaktion freigewordene Wasserstoff auf ein anderes Molekül m-Tolylhydroxylamin reduzierend ein, wobei sich m-Toluidin und Wasser bilden.

Die Ausbeute an m-Azoxytoluol war 0,51 g, welches 17 % der Theorie entspricht.

m-Azoxytoluol löst sich in Alkohol, Aether, Petroläther, Chloroform, Aceton; ist löslich in verdünntem, heissem Alkohol, beim Erkalten fällt es wieder aus; unlöslich im Wasser.

Molekulargewichtsbestimmung:

Benzol = 17, 3606 g. K = 50

Substanzmenge = 0,1350 g; Depression = 0,189°; M. G. 205,7
„ = 0,2796 g; „ = 0,378°; „ „ 213,0
„ = 0,4186 g; „ = 0,587°; „ „ 205,4

Mittel = 208,1
berechnet M. G. 226,0

Stickstoffbestimmung:

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,39 %	N = 12,81 %

Aetherauszug B.

Der tiefviolett gefärbte Aether, welcher alle farbstoffähnlichen Körper und Basen gelöst enthält, wird über Stangenkali getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Als Rückstand hinterbleibt eine harzige Masse, die in zwei Teile geteilt wurde: a, b.

a — wurde der Dampfdestillation unterworfen, wobei ein klares Destillat erhalten wurde, welches aus reinem Wasser bestand.

b — wurde wieder in Aether gelöst und Salzsäuregas eingeleitet, um eventuell vorhandene Basen als salzsaures Salz zu fällen. Es fiel eine flockige, schmutzigblaue Masse aus, die, abfiltriert und auf Thon gebracht, sich als mit

der ursprünglichen Substanz identisch erwies. Schliesslich wurde das letztere mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat etwa 15 Minuten gekocht, später das Essigsäureanhydrid mit Wasser zersetzt. Wenn Ditolylamin oder überhaupt Basen vorhanden wären, so müssten sie beim Verdünnen ausgefallen sein, was nicht der Fall war.

Der basische Aetherauszug besteht also nur aus einer harzigen Masse, der dunkelviolett gefärbte Farbstoffe beigemengt sind, welche sich schwer isolieren lassen. Der grösste Teil des m-Tolylhydroxylamins lässt sich durch verdünnte Schwefelsäure in diese Körper verwandeln.

Aetherauszug C.

Der über geglühtem Kaliumcarbonat getrocknete Aether, welcher eine gelbbraune Farbe besitzt, wird von dem Lösungsmittel befreit. Als Rückstand bleibt ein Krystallkuchen zurück, daneben in sehr kleinen Mengen eine schwarze, harzige Masse, deren Gesamtgewicht 1,1 g beträgt. Der Kolbeninhalt wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, etwas schwefelige Säure zugegeben — um die Oxydation zu beseitigen —, mit Tierkohle versetzt und gekocht. Wenn kein SO_2-Geruch mehr zu spüren ist, filtriert man ab und lässt erkalten. Nach kurzer Zeit scheiden sich feine, an den Enden zugespitzte Nadeln aus, die nach weiterer Umkrystallisation aus heissem Wasser bei 172 bis 173 ° (R) konstant schmolzen.[1]) Dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem des m-Amido-o-Kresols überein. Die Identität wurde ferner durch Indophenolreaktion konstatiert nämlich eine kleine Probe der Substanz mit etwas schwefeliger Säure oder Bisulfit versetzt (um die Luftoxydation zu verhindern) und etwas alkalische α-Naphtollösung hinzu-

---

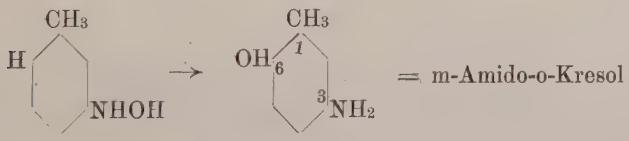
[1]) *Nölting, Kohn.* Ber. 17, pag. 365.

gegeben, gibt schon an der Luft eine blaue Färbung, welche bei Zusatz von Ferricyankalium intensiver wird.

Eigenschaften.

m-Amido-o-Kresol schmilzt, aus Wasser oder Benzol umkrystallisiert, bei 172—173° (R). Aus Wasser bekommt man sehr feine Nadeln, die an den Enden zugespitzt sind; aus Benzol erhält man schneeweisse Nadeln. An der Luft ist der Körper unbeständig, zersetzt sich bald unter Bräunung. Er löst sich in heissem Wasser, heissem Benzol, leicht in Alkohol, Aether; ist unlöslich in Petroläther; löst sich in Natronlauge mit einer blauen Farbe, welche von der oxydierenden Wirkung der Luft herrührt; löslich ebenfalls leicht in Salzsäure. Mit Eisenchlorid gekocht gibt er einen intensiven Chinongeruch.

Die Umlagerung von m-Tolylhydroxylamin in m-Amido-o-Kresol durch verdünnte Schwefelsäure kann durch folgende Gleichung ersichtlich gemacht werden:



= m-Amido-o-Kresol

Analyse:

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,29 %	C = 68,42 %
H = 7,32 %	H = 7,55 %

Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf m-Tolylhydroxylamin.

3 g m-Tolylhydroxylamin werden mit 50 cc verdünnter Chlorwasserstoffsäure (10 Teile reine, konzentrierte 36 % Salzsäure auf 50 Teile verdünnt) übergossen und auf dem

Rückflusskühler etwa 5 Minuten gekocht. m-Tolylhydroxylamin löst sich darin mit schwach gelber Farbe bis auf eine schwache, milchige Trübung auf. Beim Erwärmen ändert sich die Farbe von gelb bis tiefviolett. Eine kleine Probe, nach 5 Minuten langem Kochen mit Eisenchlorid erwärmt, gab keinen Nitrosogeruch mehr, sondern nur einen schwachen Chinongeruch, was ein Zeichen ist, dass alles Hydroxylamin in Reaktion gegangen ist.

Nun wird die Reaktionsflüssigkeit erkalten gelassen und sauer ausgeäthert — Aetherauszug A; der Rest wird stark alkalisiert und wieder ausgeäthert — Auszug B; schliesslich die alkalische Flüssigkeit mit Kohlensäure neutralisiert und ebenfalls ausgeäthert, gibt den dritten Aetherauszug C.

Beim Alkalisieren der sauren Lösung tritt durch Luftoxydation allmählich eine stärker und stärker werdende, braune Lösung ein und infolgedessen ist es angezeigt, das Ausäthern in einer Leuchtgasatmosphäre vorzunehmen.

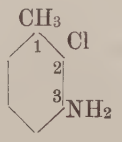
Aetherauszug A.

Der über $CaCl_2$ getrocknete, gelb gefärbte Aether wurde verjagt und das zurückgebliebene braune Oel mit Petroläther übergossen; es löste sich in letzterem schon in der Kälte vollständig auf; aus demselben umkrystallisiert, bekommt man prachtvolle, lange, schwach gelbe, fast farblose Nadeln, die sich mit m-Azoxytoluol identisch erwiesen, erstens durch konstanten Schmelzpunkt 37° (R.), dann durch *Levin*sche Reaktion. Das Gewicht des m-Azoxytoluols betrug 0,51 g.

Aetherauszug B.

Der über Stangenkali getrocknete, tiefviolett gefärbte, alkalische Aether, welcher ausser den Basen noch violette Farbstoffe enthält, wird verjagt und der Rückstand der

Dampfdestillation unterworfen. Das Destillat bestand aus einem farblosen Oel (0,6 g), welches schon im Kühler zu weissen Nadeln erstarrte und nach der Umkrystallisation aus einem Gemisch von Petroläther und Benzol atlasglänzende, farblose, lange Nadeln ergab, die bei 83,5 ° constant schmolzen. Der Körper ist ein Monochlortoluidin, was aus der Analyse zu ersehen ist, und zwar nimmt das Chloratom im Benzolkerne die Stelle 2, so dass seine Konstitution dem nachstehenden Bilde entspricht.



Diese Thatsache wurde dadurch bewiesen, dass die CH_3-Gruppe des 2-Chlor-3-Toluidins durch Kaliumpermanganat zu COOH oxydiert wurde (s. u. Konstitutionsbeweis), wodurch die von *Griess* aus m-Diazobenzoësäureimid und konzentrierter Salzsäure erhaltene 2-Chlor-m-Amidobenzoësäure erhalten wurde, welche alle Eigenschaften des letzteren besitzt. [1])

Eigenschaften.

2-Chlor-3-Toluidin löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol; ziemlich leicht in heissem Ligroin, siedendem Wasser; schwer in kaltem Ligroin und kaltem Wasser. Der Schmelzpunkt des Krystallisationsproduktes aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther, dann aus kochendem Wasser umkrystallisiert, ist 83,5 ° (R). Eine Probe der Base in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit einem Tropfen Natriumnitritlösung oder Salpetersäure versetzt, gab die den Chlortoluidinen eigene rote Färbung *(Bamberger)*.

---

[1]) *Griess*, Ber. 19, 316.

Das 2-Chlor-3-Toluidin gibt ein schwer lösliches salzsaures Salz, welches aus der heissen Lösung beim Erkalten reichlich auskrystallisiert, desgleichen ein schwer lösliches Nitrat. Noch schwerer als die beiden ersten Salze ist das schwefelsaure Salz löslich.

Analyse:

0,1345 g der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergaben 0,1315 g AgCl entsprechend 0,0330 g Chlor.

In Prozenten:

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 25,09 %	Cl = 25,53 %

0,1522 g Substanz ergaben 0,3318 g CO_2 und 0,0806 g H_2O.

In Prozenten:

Berechnet:	Gefunden:
C = 59,36 %	C = 59,45 %
H = 5,65 %	H = 5,88 %

Aetherauszug C.

Der neutrale Aetherauszug, welcher eine dunkelgelbe Farbe besitzt, wurde über wasserfreie Potasche getrocknet und der Aether abdestilliert. Es blieb eine krystallinische Masse zurück, der harzige Verunreinigungen beigemengt waren. Behufs Isolierung der ersteren wurde dieselbe mit wenig heissem Wasser übergossen, etwas schweflige Säure hinzugefügt — um die Luftoxydation zu vermeiden —, dann mit Tierkohle gekocht, heiss abfiltriert und erkalten gelassen; es wurden nadelförmige Krystalle ausgeschieden, die an den Enden zugespitzt sind; dieselben wurden abgesaugt und aus heissem Benzol umkrystallisiert. Es resultierte ein schneeweisser, in feinen Nadeln ausgebildeter Körper, der bei 172—173 ° (R.) konstant schmolz, was mit

dem Schmelzpunkte des m-Amido-o-Kresols übereinstimmt. Die Identität wurde noch durch Indophenolreaktion gezeigt. Die Gesamtausbeute betrug 0,8 g.

Einwirkung von bei 0° gesättigter Chlorwasserstoffsäure auf m-Tolylhydroxylamin.

50 cc reine konzentrierte Salzsäure werden durch Einleiten von HCl in einer Kältemischung noch weiter konzentriert, so dass die Temperatur auf Null Grad stehen bleibt. In diese wird 1,5 g fein pulverisiertes m-Tolylhydroxylamin allmählich portionenweise eingetragen, wobei zu beachten ist, dass die Temperatur nicht über 0° steigt, weil sonst eine heftige Reaktion eintritt und die Masse unter Aufkochen verkohlt. m-Tolylhydroxylamin löst sich momentan mit einer hellgelben Farbe auf.

Nachdem alles Hydroxylamin eingetragen ist, rührt man die Lösung um. Nach einigen Minuten verdickt sie sich zu einem Brei; in zwei Stunden entsteht wieder eine gelbe Lösung, um später wieder zu einer hellbraunen Masse zu erstarren. Nach 5—6 Tagen (bei Winterkälte 5—6°) ist in der Reaktionsmasse fast kein Hydroxylamin mehr vorhanden. Man verdünnt sie mit Wasser, wo es sich bis zu einer milchigen Trübung löst, und äthert sauer aus — A; den Rückstand alkalisiert man stark und äthert wieder aus — B; die alkalische Lösung mit CO_2 neutralisiert und abermals ausgeäthert, gibt den dritten Aetherauszug C.

Das alkalische Ausäthern geschieht wiederum in der Leuchtgasatmosphäre.

Aetherauszug A.

Nach dem Verdunsten des über $CaCl_2$ getrockneten Aethers bleibt ein braunes Oel zurück, welches, mit Petroläther übergossen, sich darin spielend auflöste, und nach

kurzer Zeit wurden die langen Nadeln des m-Azoxytoluols ausgeschieden, die bei 37 ° (R.) konstant schmolzen. Ausbeute 0,2 g.

Aetherauszug B.

Der über Stangenkali getrocknete Aetherextract war ganz schwach violett gefärbt. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wurde der Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es gingen 0,8 g eines farblosen Oeles über, welches bald darauf zu feinen spröden Nadeln des 2-Chlor-3-Toluidins erstarrte. Das Destillationsprodukt ist so rein, dass es keiner weiteren Reinigung mehr bedarf.

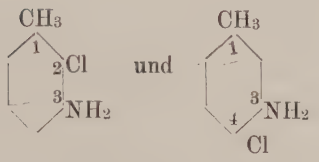
Aetherauszug C.

Der über wasserfreier Potasche getrocknete Aetherauszug wurde zur Verdunstung des Aethers erwärmt; es hinterblieben 0,3 g unreines m-Amido-o-Kresol, welches, wie auf S. 36 beschrieben, gereinigt wurde. Es sei hier noch bemerkt, dass die Umsetzung von m-Tolylhydroxylamin in 2-Chlor-3-Toluidin am besten durch Eintragen in bei 0 ° gesättigter Salzsäure und längeres Stehenlassen in der Kälte geschieht, weil hier die Reaktion ungestört vor sich geht, da fast keine Farbstoffe gebildet werden (was beim Erwärmen der Fall war, pag. 48) und keine Verharzungen stattfinden.

Nach der Wasserdampfdestillation des alkalischen Aetherrückstandes blieben im Destillationskolben nur Spuren von harzigen Beimengungen, wogegen bei Erwärmung des m-Tolylhydroxylamins mit Salzsäure im Kolben reichliche Mengen von violett gefärbten, harzigen Farbstoffen zurückblieben.

Konstitutionsbeweis

von



Bei der Einwirkung von bei 0° gesättigter Salzsäure auf m-Tolylhydroxylamin entsteht hauptsächlich 1:2:3 Chlor-m-Toluidin, daneben aber in geringerer Menge 1:3:4 Chlor-m-Toluidin. Letzteres kann man nur dann erfassen, wenn man in grösseren Mengen arbeitet.

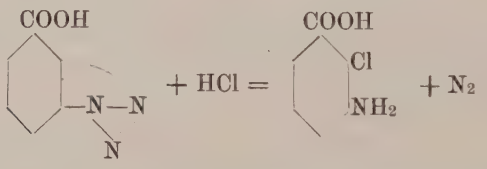
Aus diesem Grunde wurden 50 g m-Tolylhydroxylamin mit ungefähr 400 cc bei 0° gesättigter Salzsäure in der Kälte versetzt und genau wie bei dem vorigen Beispiele verfahren. In kurzer Zeit scheiden sich die langen Nadeln des Chlortoluidins in Form seines salzsauren Salzes aus. Nach zwei Wochen wurden die Krystalle abfiltriert, mit Natronlauge zersetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Als Destillat wurde ein Oel erhalten, welches schon im Kühler erstarrte und bei 83,5° konstant schmolz, also reines 2-Chlor-3-Toluidin.

Das stark salzsaure Filtrat wurde ebenfalls mit Natronlauge alkalisiert und mit Dampf destilliert. Das ölige Destillat erstarrte nur teilweise zu 2-Chlor-3-Toluidin, hingegen der übrige Anteil konnte trotz der langen Aufbewahrung in der Kälte, im Vacuumexsiccator nicht fest erhalten werden.

Im ganzen wurden 28,5 g festes, bei 83,5° schmelzendes und etwa 8 g nicht erstarrendes Produkt erhalten.

I. Bei 83,5° schmelzendes Produkt.

Dasselbe, wie oben erwähnt, besteht ausschliesslich aus reinem 2-Chlor-3-Toluidin: $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}l.\overset{3}{N}H_2$. Um zu beweisen, dass das Chloratom im Benzolkerne die Stelle 2 annimmt, d. h. Ortho zu CH_3- und NH_2-Gruppen, wurde die CH_3-Gruppe der festen Base auf dem Umwege der Acetylverbindung mit Permanganat zu Carboxyl oxydiert (s. u.) und die erhaltene Chlor-m-Amidobenzoësäure zeigt sich mit der von *Griess* aus m-Diazobenzoësäureimid dargestellten 2-Chlor-3-Amidobenzoësäure vollkommen identisch: [1])



Darstellung von 3-Acetamido-2-Chlorbenzoësäure $C_6H_3.\overset{1}{C}OOH.\overset{2}{C}l.NH\overset{3}{C}OCN_3$ aus Acet-2-Chlor-m-Toluidin $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}l.NH\overset{3}{C}OCH_3$. [2])

5 g Acet-Chlor-m-Toluidin werden in einer Porzellanschale mit 11 g Magnesiumsulfat (mit 7 H_2O) + 700 cc Wasser auf einem Wasserbade bis auf 75° erhitzt. Darauf wurde 14,7 g fein pulverisiertes Kaliumpermanganat auf einmal hinzugegeben und die Masse beständig umgerührt. Das Erhitzen dauerte etwa 2—2½ Stunden, wobei die Temperatur bei 80—85° gehalten wurde, bis auf der Oberfläche der Flüssigkeit keine Oeltropfen mehr zu sehen waren. Während der ganzen Oxydation wurde die Flüssigkeit umgerührt.

---

[1]) *Griess*, Ber. 19, 316.
[2]) D. R. P. 94629.

Um das überschüssige Kaliumpermanganat zu entfernen, wurde die Oxydationsmasse mit 2,5 cc Eisessig versetzt, bis eben die rote Flüssigkeit entfärbt wurde. Die so schwach sauer gewordene Lösung wurde mit Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, dann die heisse Masse durch einen Heisswassertrichter abfiltriert und der Braunsteinniederschlag mit heissem, alkalischem Wasser wiederholt ausgewaschen. Das Filtrat wurde eingeengt, darauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach kurzer Zeit fielen farblose, dicke, glänzende prismatische Nadeln von Chlor-Acet-Amidobenzoësäure aus, die, weiter aus heissem Wasser oder aus einem Gemisch von Cumol + Aceton umkrystallisiert, bei 212—212,5 ° (R.) konstant schmolzen.

Ausbeute 4,5 g, was 77,32 % der Theorie macht. 2-Chlor-Acet-Amidobenzoësäure löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aceton; schwer löslich in Benzol, Cumol, Chloroform, Petroläther; sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Es wurde eine Chlorbestimmung davon gemacht und die Analyse ergab folgende Resultate: 0,2133 g der über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz gab 0,1442 g Ag Cl:

In Prozenten:

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 16,63 %	Cl = 16,74 %

Verseifen der 2-Chlor-3-Acet-Amidobenzoësäure mit konzentrierter Salzsäure.

3 g 2-Chlor-3-Acetamidobenzoësäure wurden mit 18 ccm konzentrierter, reiner Salzsäure in einem geschlossenen Rohre etwa 2½ Stunden bis 150 ° erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohrinhaltes schieden sich die langen, farblosen Nadeln der salzsauren Chlor-Amidobenzoësäure aus. Die festen Anteile wurden durch ein Hartfilter abgesaugt. Niederschlag *N*, Filtrat *F*.

Niederschlag *N*:

Zur Abscheidung der freien Chlor-Amidobenzoësäure wurde das salzsaure Salz derselben in wenig Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von Kupferacetat versetzt. Es schied sich momentan ein dunkelgrüner Niederschlag von chlor-amidobenzoësaurem Kupfer aus, der folgenderweise verarbeitet wurde: Der abgesaugte und mit Wasser nachgewaschene Niederschlag des Kupfersalzes wurde im Wasser suspendiert und etwa eine halbe Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das entstandene, schwarze Kupfersulfid blieb suspendiert, hingegen die Chloramidobenzoësäure blieb in der Lösung. Darauf wurde die Flüssigkeit vom Kupfersulfidniederschlag abfiltriert und dies Filtrat, welches die ganze Chloramidobenzoësäure enthält, zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde in wenig heissem Wasser mit Tierkohle gekocht und abfiltriert. Nach kurzer Zeit wurden lange, farblose, büschelförmig ausgebildete, seidenglänzende Nadeln oder etwa 3 mm lange Rhomboëdern ausgeschieden, die, weiter aus heissem Wasser umkrystallisiert, bei 186 ° (R) konstant schmolzen. Der Körper ist mit der *Griess*schen 2-Chlor-3-Amidobenzoësäure $C_6H_3.\overset{1}{C}OOH.\overset{2}{C}l.\overset{3}{N}H_2$ völlig identisch, erstens durch seinen Schmelzpunkt, zweitens — was nach *Griess* für 2-Chlor-3-Amidobenzoësäure charakteristisch ist — der Körper, oberhalb 40—50 ° über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verwandelt sich in eine blaue Schmelze, welche Eigenschaft allerdings seinem Acetylprodukt auch entspricht.[1])

Filtrat *F*:

Das stark salzsaure Filtrat, welches den Rest der Chlor-Amidobenzoësäure enthält, wurde, um die überschüssige

[1]) Nach *Griess* verwandelt sich der Körper in eine blaue Schmelze, wenn man denselben schon „wenige Grade“ über seinen Schmelzpunkt erhitzt. Ber. 19, pag. 316.

Salzsäure zu entfernen, auf dem Wasserbade erhitzt und mit Kaliumacetat versetzt. Dann wurde es — genau wie oben beschrieben — mit Kupferacetatlösung behandelt und das entstandene chlor-amidobenzoësaure Kupfer weiter auf die freie Chlor-Amidobenzoësäure verarbeitet. Es resultierte dieselbe Säure vom Schmp. 186°. 2-Chlor-m-Amidobenzoësäure löst sich schwer in Benzol, Petroläther, kaltem Wasser; leicht löslich in Alkohol, heissem Wasser; mässig leicht in Aether.

Analyse:

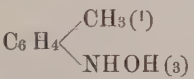
0,1812 g der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergaben 0,1524 g Ag Cl.

In Prozenten:

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 20,47 %	Cl = 20,58 %

II. Oel

(welches neben der bei 83,5° schmelzenden Base aus



erhalten wurde; pag. 43).

Das nicht erstarrende Produkt, welches vermutlich aus 2-Chlor-3-Toluidin, 4-Chlor-3-Toluidin, m-Toluidin und vielleicht auch anderen Basen besteht, wurde acetyliert, indem es mit Essigsäureanhydrid ½ Stunde auf dem Rückflusskühler gekocht und die Reaktionsmasse in kaltes Wasser eingegossen wurde. Nach 5 Monate langem Aufbewahren wurde das ölige Acetylprodukt zähe und erstarrte teilweise. Die festen Anteile wurden vom Oel — A — durch Absaugen getrennt und auf einen Tonteller gebracht. Darauf wurden sie aus warmem Benzol bis zur Schmelzpunktkonstanz umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des Körpers, aus warmem

Benzol oder heissem Wasser (aus beiden Solventien kommt es beim Erkalten reichlich heraus) umkrystallisiert, ist 132—132,5° (R). In beiden Fällen bekommt man haardünne, schneeweisse, seidenglänzende, lange Nadeln, die folgenden Chlorgehalt besitzen:

0,1507 g der über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben 0,1184 g Ag Cl.

In Prozenten:

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 19,35 %	Cl = 19,44 %

Sehr leicht löslich in heissem Benzol, ziemlich schwer in kaltem; mässig leicht löslich in kochendem Wasser, sehr schwer in kaltem.

Genau nach demselben Verfahren, wie bei der Oxydation von 2-Chlor-3-Toluidin, wurde das acetylierte Oel A (s. vorige Seite) zusammen mit dem bei 132,5° schmelzenden Produkte mit Permanganat oxydiert Das Filtrat aus dem Braunstein wurde zum grössten Teil abgedampft und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. In einigen Sekunden wurde eine in Blättern ausgebildete Krystallmasse ausgefällt, deren Rohprodukt bei 236° schmolz. Durch Umkrystallisieren des Körpers aus warmem Alkohol oder kochendem Wasser werden schneeweisse, haardünne, lange Nadeln erhalten, die bei 262° (R.) konstant schmelzen. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem des Acetylproduktes der von *Griess* erhaltenen 4-Chlor-3-Amidobenzoësäure vollkommen zusammen (s. u.).

Der Körper löst sich leicht in warmem Alkohol, etwas schwer in kaltem; mässig leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem; ist schwer löslich in Benzol, Aether, Petroläther.

Der Körper wurde mit konzentrierter Salzsäure in einem geschlossenen Rohre etwa 2,5 Stunden bis 175—180° erhitzt, wobei ein salzsaures Salz, das sich zum weitaus grössten Teil im Rohre als spröde, lange, glänzende Nadeln abgeschieden vorfand, erhalten wurde, welches ziemlich schwer in Wasser löslich ist.

Behufs Darstellung der freien Amidosäure wurde die heisse, wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit etwas Kalium, dann mit Kupferacetat versetzt und das relativ hellgrün gefärbte Kupfersalz der Chloramidobenzoësäure abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Darauf wurde das Kupfersalz, wie oben in pag. 46 angezeigt, mit Schwefelwasserstoff kalt zersetzt und von Kupfersulfid kalt abfiltriert. Da aber nach *Griess* die 4-Chlor-3-Amidobenzoësäure in Wasser verhältnismässig schwer löslich ist, so bleibt sie beim Abfiltrieren im Kupfersulfidniederschlage zurück. Aus diesem Grunde wurde letzterer mit Wasser und Tierkohle anhaltend gekocht und die noch heisse Lösung schnell abfiltriert. Es fielen momentan schneeweisse, haardünne, seidenglänzende Nadeln aus, die vollständig rein sind und bei 212° konstant schmelzen, was von *Griess* für 4-Chlor-3-Amidobenzoësäure gefunden wurde (s. u.).

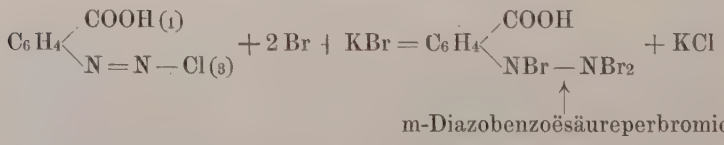
Nach dem bis jetzt Gesagten besteht kein Zweifel mehr, dass bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf m-Tolylhydroxylamin ausser 2-Chlor-3-Toluidin $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}l.\overset{3}{N}H_2$ noch 4-Chlor-3-Toluidin $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{N}H_2.\overset{4}{C}l$ entsteht. Weil durch Oxydation des letzteren mit Permanganat man eine Chloramidobenzoësäure bekommt, die durch ihren konstanten Schmelzpunkt, durch Löslichkeitsverhältnisse und durch die Identität ihres Acetylproduktes mit der *Griess*schen 4-Chlor-3-Amidobenzoësäure vollkommen übereinstimmt. War das dieser Säure entsprechende Acet-Chlor-m-Toluidin $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.NH.\overset{3}{C}O.CH_3.\overset{4}{C}l$ im Oelgemenge als

solchem vorhanden, oder war es gerade der bei 132,5° (pag. 48) schmelzende Anteil? Dies kann nicht bestimmt gesagt werden, obgleich von *Gattermann*[1]) für die obige Base als Schmelzpunkt 96°, hingegen von *Claus*[2]) für dieselbe Base 124° gefunden war.

Darstellung von m-Diazobenzoësäureimid.

3 g bei 174° schmelzende, fein gepulverte m-Amidobenzoësäure wurden mit 4,5 g konzentrierter, reiner Salzsäure übergossen und mit Wasser verdünnt. Es fand eine teilweise Auflösung statt, sonst aber blieb die Hauptmenge der Amidosäure ungelöst. Darauf wurde eine konzentrierte Lösung von 1,6 g $NaNO_2$ in Wasser tropfenweise unter Eiskühlung hinzugegeben. Während des Diazotierens löste sich der Körper bis auf eine minimale harzige Masse vollständig auf, welche durch Abfiltrieren und darauf folgendes Nachwaschen mit Wasser entfernt wurde.

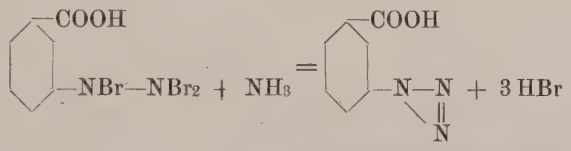
In die klare, dunkelbraune Diazolösung wurde eine Lösung von 7 g Brom und 5,2 g Bromkalium in 8 cc Wasser allmählich unter Kühlung hinzugegeben; es fiel momentan ein gelber Niederschlag aus, der vom flüssigen Teile durch Absaugen und darauf folgendes Nachwaschen mit Wasser befreit und gereinigt wurde. Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Das noch feuchte Diazobenzoësäureperbromid wurde allmählich in kleinen Portionen unter Eiskühlung in 25 cc

[1]) *Gattermann, Kaiser*, Ber. 18, 2601.
[2]) *Claus*, Journ. f. prakt. Chemie [2] 46, 29.

konzentriertes Ammoniak eingetragen (es muss so viel NH_3 genommen werden, dass es nach der Reaktion deutlich danach riecht), wobei die Reaktion sehr heftig unter Zischen verlief. Nachdem alles eingetragen, wurde die Masse mit Wasser verdünnt; die in konzentriertem Ammoniak noch ungelöst gebliebenen Flocken des Diazoimids lösten sich beim Verdünnen mit Wasser vollständig auf. Die so erhaltene dunkelbraune, klare Lösung wurde mit Salzsäure eben angesäuert, wobei ein schwach gelb gefärbter Niederschlag ausfiel, der abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen wurde. Die Reaktion verläuft wie folgt:



m-Diazobenzoësäureimid.

m-Diazobenzoësäureimid, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, ergab feine, mikroskopische Nadeln, die bei 160° schmolzen.[1]) Ausbeute bei reinem Ausgangsmaterial ist fast quantitativ.

Darstellung von 2- und 4-Chlor-3-Amidobensoësäure aus m-Diazobenzoësäureimid durch konzentrierte Salzsäure.

12 g m-Diazobenzoësäureimid wurden mit 65 cc konzentrierter, reiner Salzsäure versetzt und auf dem Rückflusskühler so lange gekocht, bis alles Diazoimid bis auf kleine Verunreinigungen in die Lösung ging (circa $^3/_4$ Stunden). Darauf wurde die salzsaure Lösung durch Glaswolle abfiltriert und das Filtrat zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, die dunkle Lösung mit Tierkohle gekocht und abfiltriert. Das Filtrat enthält

[1]) *Griess*, Z. 1867, 164.

ein Gemisch von zwei Chlor-Amidobenzoësäuren in Form ihrer salzsauren Salze: $C_6H_3 . \overset{1}{COOH} . \overset{2}{Cl} . \overset{3}{NH_2} . HCl$ und $C_6H_3 . \overset{1}{COOH} . \overset{3}{NH_2}HCl . \overset{4}{Cl}$, die wie folgt getrennt werden: Die wässerige Solution der salzsauren Salze wurde mit einer konzentrierten Lösung von Kalium- und Kupferacetat versetzt und die abgeschiedenen, dunkelgrünen Kupfersalze abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Hierauf wurde sie im Wasser suspendiert und in diese Suspension etwa eine halbe Stunde kalter Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nachher wurde die Masse vom CuS-Niederschlage kalt abfiltriert und das Filtrat eingeengt; nach dem Abkühlen des letzteren fallen die spröden Nadeln oder Rhomboëdern von 2-Chlor-3-Amidobenzoesäure aus, die, aus heissem Wasser umkrystallisiert, bei 186° schmelzen. Da aber die 4-Chlor-3-Amidobenzoësäure in kaltem Wasser bedeutend schwerer löslich ist, so bleibt dieselbe beim Abfiltrieren der H_2S-haltigen Masse von CuS im letzteren. Aus diesem Grunde wurde der Kupfersulfidniederschlag mit relativ viel Wasser anhaltend gekocht und abfiltriert. Es wurden momentan dünne Nadeln ausgefällt, die ausschliesslich aus 4-Chlor-3-Amidobenzoësäure bestehen; dieselben, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmelzen bei 212° (R.) konstant.

Die auf diese Weise erhaltene 4-Chlor-3-Amidobenzoësäure wurde mit Essigsäureanhydrid etwa 10 Minuten in einem Reagensglas gekocht und in kaltes Wasser eingegossen. Nach der Zersetzung des Anhydrids schieden sich die dünnen Nadeln der 4-Chlor-3-Acetamidobenzoësäure ab, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 262° (R.) konstant schmelzen.

Zur Kontrolle wurden die Schmelzpunkte der Amidosäuren und ihrer Acetylprodukte, die aus Diazobenzoësäureimid und derjenigen, die aus m-Tolylhydroxylamin erhalten wurden, in gleichem Bade beobachtet; ebenso wurde der

Schmelzpunkt des Gemisches von Typ und erhaltenem Produkt zusammen mit den vorigen bestimmt.

Nitrat von 2-Chlor-3-Toluidin.

Das Nitrat der Base wurde dargestellt, indem die Substanz in Salzsäure gelöst (in wenig Salzsäure löst es sich schwer, beim Erwärmen leicht und beim Erkalten fällt es wieder aus; man wende einen Ueberschuss von Wasser an, um eine klare Lösung zu erhalten) und mit Natriumnitrat versetzt wurde; die ganze Lösung verwandelt sich in einen dicken Brei von salpetersaurem Salze der Base, welches, abgesaugt und weiter aus heissem Wasser umkrystallisiert, ganz feine, unregelmässig gezackte, naphtalinähnliche, atlasglänzende, haardünne Tafeln gab (bei langsamer Umkrystallisation), die folgenden Schmelzpunkt zeigen: bei 150° beginnt der Körper zu erweichen, das Erweichen nimmt mit gleichzeitiger Bräunung zu, bis sich die Substanz bei 193 bis 194° (inzwischen wird es ganz schwarz) unter starkem Aufblähen vollständig zersetzt. Ein Zersetzungspunkt, welcher sich auch bei wiederholter Umkrystallisation aus Wasser nicht änderte.

Acetylderivat von 2-Chlor-3-Toluidin.

Das Acetylderivat von 2-Chlor-3-Toluidin wurde folgendermassen dargestellt: Die Essigätherlösung der Base wurde etwa eine halbe Stunde mit Essigsäureanhydrid gekocht und, nachdem die Lösung etwas konzentriert war, erkalten gelassen. Es fällt hierbei ausschliesslich das Monoacetylprodukt des 2-Chlor-3-Toluidins in feinen, farblosen, prismatischen Nadeln aus, die, aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert, bei 91,5° (R.) konstant schmolzen.

Eigenschaften.

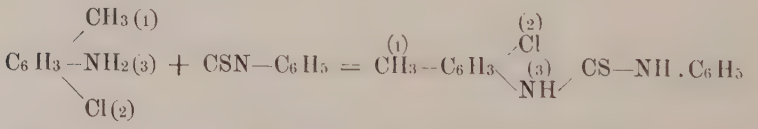
2-Chlor-3-Acettoluidin, aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert, gibt, unter dem Mikroskop

gesehen, prismatische Nadeln; aus Wasser bekommt man quadratische Blättchen, die wiederum bei 91,5° schmelzen.

Der Körper löst sich leicht in kaltem Benzol, Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, heissem Wasser, lässt sich aus letzterem sehr schön umkrystallisieren; schwer löslich im warmen Petroläther.

Einwirkung von Phenylsenföl auf 2-Chlor-3-Toluidin.

0,4 g der Base wird in Aether gelöst und mit einem Molekül (etwa 0,4 g) Phenylsenföl — ebenfalls in ätherischer Lösung — versetzt. Das Gemisch kocht man etwa ½ Stunde auf dem Wasserbade und lässt den Aether verdunsten. Es bleibt eine farblose, in Nadeln ausgebildete, krystallinische Substanz zurück, die weiter durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther gereinigt wird. Die Umsetzung ist fast quantitativ und kann nach folgender Gleichung ersichtlich gemacht werden:



Hiemit ist der resultierende Körper Monochlortolylphenylthioharnstoff, welcher bei 133° konstant schmilzt.

Eigenschaften.

Monochlortolylphenylthioharnstof, aus Benzol und Petroläther oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, gibt ganz feine, farblose, büschelförmig angeordnete, glänzende Nadeln, die bei 133° (R.) konstant schmelzen.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, Chloroform; in verdünntem kaltem Alkohol löst er sich schwer, beim Erwärmen leicht, beim Erkalten wieder ausfallend; unlöslich in Petroläther.

Analyse:

0,1900 g der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz, in einem geschlossenen Rohre mit etwa 2 cc konzentrierter Salpetersäure erhitzt, gab 0,1564 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0215 g Schwefel.

In Prozenten:

Berechnet:	Gefunden:
S = 11,59 %	S = 11,32 %

Einwirkung von verdünnter Bromwasserstoffsäure auf m-Tolylhydroxylamin.

3,4 g fein gepulvertes m-Tolylhydroxylamin werden mit 60 cc verdünnter Bromwasserstoffsäure (1 Teil 50% reine Bromwasserstoffsäure mit 4 Teilen Wasser verdünnt) übergossen und auf dem Rückflusskühler erhitzt. Schon in der Kälte findet eine Auflösung bis auf eine gelbe, milchige Trübung statt. Beim Erhitzen wird die gelbe Farbe intensiver, dann schmutziggrau und schliesslich tiefviolett. Nach 5 Minuten langem Kochen gab eine Probe mit Eisenchlorid keinen Nitrosogeruch mehr. Wenn dies eingetreten ist, so hört man mit dem Kochen auf, lässt die Flüssigkeit erkalten und äthert sauer aus — Aether A; den Rückstand alkalisiert man mit Natronlauge und äthert wieder aus — Aether B; nach der Neutralisation der stark alkalischen Lösung mit CO_2 äthert man zum drittenmal aus — Aether C

Das alkalische Aethern geschieht wieder in Leuchtgasatmosphäre.

Aetherauszug A.

Nach dem Verdunsten des über Chlorcalcium getrockneten, gelben Aethers blieb ein braunes Oel zurück, welches aus Petroläther (worin es sich spielend leicht löste) umkrystallisiert, die bekannten, schwach gelben, langen Nadeln

des m-Azoxytoluols gab, die bei 37° (R.) konstant schmolzen; ferner folgte es der *Levin*schen Reaktion. Ausbeute 0,5 g.

Aetherauszug B.

Der tiefviolett gefärbte, alkalische Aether wurde über Stangenkali getrocknet, hierauf das Lösungsmittel entfernt. Der tiefviolett gefärbte, halbflüssige Rückstand wurde mit Dampf destilliert. Es ging ein farbloses Oel über, das bald in der Vorlage zu schneeweissen, feinen Nadeln erstarrte; dieselben wurden abgesaugt und nach dem Trocknen aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert. Der Körper ist ein bromhaltiges m-Toluidin, u. z., wenn durch Einwirkung von Salzsäure auf m-Tolylhydroxylamin 2-Chlor-3-Toluidin entsteht: $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}l.\overset{3}{N}H_2$; so ist aus Analogiegründen zu vermuten, dass bei Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf denselben Körper das Halogenatom wiederum die Stelle 2 im Benzolkerne annehmen wird, so dass der resultierende Körper 2-Brom-3-Toluidin sein wird: $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{B}r.\overset{3}{N}H_2$.

Ausbeute an 2-Brom-3-Toluidin war 0,8 g. Als Rückstand im Destillationskolben blieb eine tiefviolett gefärbte, harzige Masse zurück, die den weitern Untersuchungen entzogen blieb.

Eigenschaften von 2-Brom-3-Toluidin.

2-Brom-3-Toluidin aus einer verdünnten, heissen Lösung von Benzol und Petroläther umkrystallisiert, bildet bei schnellem Abkühlen lange, spröde Nadeln, langsam abgekühlt hingegen ganz regelmässig begrenzte, rhombische Tafeln, die etwa 6 mm lang und 4 mm breit sind.

Der Schmelzpunkt, aus dem obigen Gemisch aus Petrol-

äther allein umkrystallisiert, ist 80,5—81° (R.). 2-Brom-3-Toluidin löst sich leicht in Benzol, Alkohol, Aether; schwer löslich in kaltem Ligroin; mässig leicht in kochendem, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in kochendem. Löslich in Salzsäure, durch Natronlauge wieder fällbar.

Analyse:

0,1909 g bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz gaben 0,1942 g Ag Br.

In Prozenten:

Berechnet:	Gefunden:
Br = 43,01 %	Br = 43,00 %

Aetherauszug C.

Der über wasserfreier Potasche getrocknete, braun gefärbte Aether wurde verjagt und der Rückstand, welcher eine mit Harz stark verunreinigte Masse darstellt, mit etwas schwefliger Säure und Tierkohle gekocht und heiss abfiltriert. Nach dem Erkalten der Lösung fallen ganz feine, spitze Nadeln aus, die abgesaugt und weiter aus Benzol umkrystallisiert wurden; sie schmelzen bei 172—173° (R.) konstant, was mit dem des m-Amido-o-Kresols übereinstimmt; ferner wurde die Identität durch Indophenolreaktion nachgewiesen. Die Ausbeute an Rohprodukt von m-Amido-o-Kresol war 0,3 g.

Also durch Einwirkung von verdünnter Bromwasserstoffsäure auf m-Tolylhydroxylamin entsteht hauptsächlich 2-Brom-3-Toluidin, dann m-Azoxytoluol und schliesslich etwas Amidokresol. Die Hauptmenge des Hydroxylamins geht durch den Einfluss von Wärme und Wasser in komplizierte violette Farbstoffe über.

Einwirkung von bei 0 ° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf m-Tolylhydroxylamin.

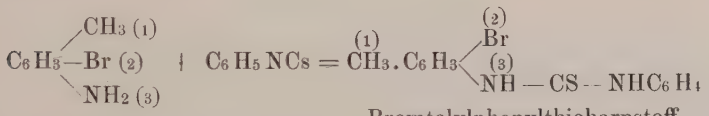
4,5 g fein pulverisiertes m-Tolylhydroxylamin wird allmählich portionenweise in 40 cc bei 0 ° gesättigter Bromwasserstoffsäure eingetragen. Infolge der eintretenden Reaktion findet Erwärmung statt; daher muss dafür Sorge getragen werden, dass die Temperatur bei 0 ° stehen bleibt. m-Tolylhydroxylamin löst sich in der Säure momentan mit einer hellgelben Farbe auf, die nach der Menge des Hydroxylamins immer dunkler und dunkler wird. Im Laufe des Eintragens verwandelt sich die Flüssigkeit in einen Brei. Man lässt die Reaktionsmasse einige Tage bei Winterkälte stehen und prüft auf den Ausgangskörper. Wenn keiner mehr da ist, so verdünnt man die Masse mit Wasser, worin es sich mit gelblicher Farbe bis auf eine gelbliche Trübung auflöst, und äthert sauer aus. Den Rest macht man mit Natronlauge stark alkalisch und unterwirft ihn der Wasserdampfdestillation. Es geht ein farbloses Oel über, welches teils im Kühler, teils in der Vorlage zu farblosen Nadeln erstarrt und fast reines 2-Brom-3-Toluidin — $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{Br}.\overset{3}{N}H_2$ ist, welches bei 80,5—81 ° schmilzt. Da diese Brombase in Wasser etwas löslich ist, so setzt man die Destillation so lange fort, bis eine Probe des Destillates, diazotiert mit alkalischem α-Naphtol, keine oder nur eine sehr schwache Färbung gibt. Die feste Masse wird vom Wasser abfiltriert und die wässerigen Anteile ausgeäthert; nach dem Verjagen des Aethers bekommt man ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches zu feinen Nadeln des 2-Brom-3-Toluidins erstarrt. Die Gesamtmenge der Base betrug 2,5 g, welche bei 80,5—81 ° konstant schmolz.

Hierbei, wie bei dem obenerwähnten Salzsäureversuch (Versuch bei 0 °), entsteht keine Farbstoffbildung und

keine Verharzung; die Menge des Azoxytoluols ist nur gering. Im Destillationskolben hinterbleibt fast kein harziger Rückstand mehr.

Einwirkung von Phenylsenföl auf 2-Brom-3-Toluidin.

0,5 g 2-Brom-3-Toluidin werden in Aether gelöst und mit ätherischer Lösung von berechneter Menge Phenylsenföl (etwa 0,4 g) zusammengebracht. Es bildet sich zuerst eine klare Lösung; erst später scheidet sich eine farblose Substanz in feinen, rosettenförmigen angeordneten Nadeln aus, die die Konstitution des Bromtolylphenylthioharnstoffes besitzt. Die Reaktion kann nach folgender Gleichung ausgedrückt werden:



Bromtolylphenylthioharnstoff.

Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Eigenschaften.

Bromtolylphenylthioharnstoff, aus verdünntem Alkohol oder Benzol umkrystallisiert, schmilzt konstant bei 137° (R.).

Er löst sich in Alkohol, Aether; ist schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in heissem; unlöslich in Petroläther, sehr schwer in Wasser.

Analyse:

0,1404 g bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz gaben bei 18° und 716 mm B 11,2 cc Stickstoffgas.

In Prozenten:

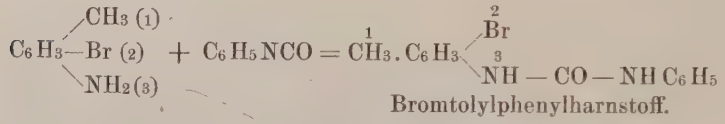
Berechnet:	Gefunden:
N = 8,72 %	N = 8,66 %

Einwirkung von Phenylisocyanat auf 2-Brom-3-Toluidin.

0,5 g 2-Brom-3-Toluidin werden in trockenem Aether gelöst und mit 0,3 g Phenylisocyanat in ätherischer Lösung

versetzt. Es scheidet sich nach kurzer Zeit eine farblose Krystallmasse aus, die durch weitere Umkrystallisierung aus verdünntem Alkohol gereinigt wurde.

Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht der des Bromtolylphenylharnstoffs; der Reaktionsprozess kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Bromtolylphenylharnstoff.

Die Umsetzung ist wiederum fast quantitativ.

Eigenschaften.

Bromtolylphenylharnstoff aus verdünntem Alkohol oder Benzol umkrystallisiert, ergibt im ersten Falle büschelförmig verzweigte, kleine, seidenglänzende Nadeln; im zweiten schneeweisse Flocken, die bei 207° (R.) konstant schmelzen.

Er löst sich leicht in Aether, Alkohol, in verdünntem nur in der Hitze; schwer löslich in kaltem Benzol, leichter in heissem; sehr schwer löslich in Petroläther, Wasser.

Analyse:

0,1062 g der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz gaben bei 17° und 724 mm B 9,00 cc Sticktoffgas.

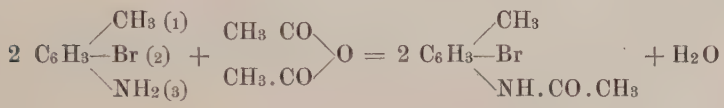
In Prozenten:

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,18 %	N = 9,27 %

Ueberführung von 2-Brom-3-Toluidin in sein Acetylderivat.

0,5 g der Brombase werden mit Essigsäureanhydrid — entsprechend einem Molekül der letzteren auf ein Molekül der

Base — übergossen, worin sie sich unter Erwärmung mit einer rotbraunen Farbe leicht löst, und etwa ½ Stunde auf der freien Flamme erhitzt. Darauf übergiesst man noch die heisse Lösung mit kaltem Wasser und lässt stehen. Nach kurzer Zeit scheiden sich die langen, haardünnen Nadeln des Monoacetylderivates, die weiter aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin gereinigt werden. Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Eigenschaften.

2-Brom-3-Acettoluidin bildet, aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert, feine Nadeln, die bei 103—104° konstant schmelzen. Der Schmelzpunkt bleibt derselbe, wenn man die Krystallisation aus heissem Wasser bewirkt, wobei man aber grosse, platte Nadeln bekommt.

2-Brom-3-Acettoluidid löst sich in Benzol, Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform spielend leicht; ist löslich in heissem Wasser, unlöslich in Petroläther.

Analyse:

0,0404 g der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz gaben bei 17° und 717 mm B 2,2 cc Stickstoffgas.

In Prozenten:

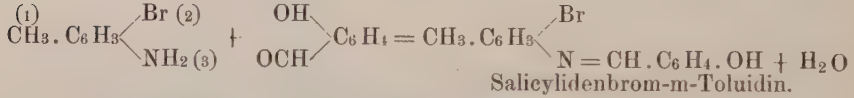
Berechnet:	Gefunden:
N = 6,14 %	N = 5,94 %

Einwirkung von Salicylaldehyd auf 2-Brom-3-Toluidin.

1 g 2-Brom-3-Toluidin wird fein gepulvert und in wenig Alkohol gelöst. Diese alkoholische Lösung wird

mit berechneter Menge von Salicylaldehyd versetzt (1 Mol. auf 1 Mol.). Nach kurzem Erwärmen kühlt man wieder ab und das entstandene Produkt erstarrt vollkommen zu einer gelben Krystallmasse.

Die Konstitution des Körpers entspricht der des Salicylidenbrom-m-Toluidins, welche durch folgendes Schema sichtbar gemacht werden kann.



Salicylidenbrom-m-Toluidin.

Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Eigenschaften.

Salicylidenbrom-m-Toluidin bildet, aus heissem Alkohol umkrystallisiert, bei raschem Abkühlen lange, dünne, schwefelgelbe Nadeln; bei langsamem Abkühlen prachtvolle, messbare, abgestumpfte Tetraeder; aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther bekommt man feine Nadeln. In beiden Fällen schmilzt der Körper konstant bei 83° (R.)

Er löst sich in Benzol, Aether, in heissem Alkohol; etwas schwer in Petroläther; ist sehr schwer, fast unlöslich in Wasser.

Salicylidenbrom-m-Toluidin löst sich infolge der vorhandenen Hydroxylgruppe in Alkalien auf; zu diesem Zwecke wird die alkoholischwässerige Lösung in Natronlauge eingegossen, die darin auch gelöst bleibt; durch Salzsäure jedoch wird es wieder ausgefällt; im Ueberschuss der letzteren löst es sich aber wieder auf. Durch Essigsäure wird es ebenfalls gefällt, bleibt aber im Ueberschuss derselben ungelöst.

Analyse:

0,1500 g der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz gaben bei 18° und 717 mm B 6,8 cc Stickstoffgas.

In Prozenten:

Berechnet:	Gefunden:
N = 4,83 %	N = 4,93 %.

Einwirkung von konzentrierter Natronlauge auf m-Tolylhydroxylamin.

3 g feingepulvertes m-Tolylhydroxylamin werden portionenweise, unter Umrühren in 65 cc konzentrierter Natronlauge (33 %) eingetragen. Dies geschieht unter Eiskühlung. Ein Teil des Hydroxylamins löst sich in der Lauge mit gelber Farbe, sonst entsteht eine Emulsion, die stark nach Nitrotoluol, daneben schwach nach Nitroso riecht. Man lässt so lange stehen, bis eine Probe, angesäuert mit Eisenchlorid, keinen Nitrosogeruch mehr gibt. Nach 10 Tagen ist dies der Fall, während welcher Zeit man die Reaktionsmasse mehrmals abfiltrieren und den Niederschlag in einem Mörser zerdrücken soll. Nachdem dies geschehen ist, verdünnt man die Masse mit drei bis vierfacher Menge Wasser, filtriert von den ungelöst gebliebenen, gelben Flocken ab und äthert aus — alkalischer Aetherauszug A.

Um die Basen, die mit Azoxykörper und Nitrotoluol in diesen Aether gegangen sind, zu trennen, schüttet man den Auszug A einigemale mit verdünnter Salzsäure aus, wobei die Basen als salzsaures Salz in die Lösung gehen; nachher wird die salzsaure Lösung mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und ausgeäthert, wodurch man den basischen Aetherauszug B bekommt.

Die ursprüngliche alkalische Lösung neutralisiert man mit Salzsäure, säuert an und äthert abermals aus — Aetherauszug C.

Aetherauszug A.

Die über $CaCl_2$ getrocknete ätherische Lösung wird von dem überschüssigen Lösungsmittel befreit und der Rückstand, welcher ein braunes Oel darstellt, weiter untersucht.

Derselbe roch stark nach Nitrotoluol. Ferner wurde ein Teil desselben mit Zinkstaub und Wasser (dazu etwas Ammonchlorid) zu m-Tolylhydroxylamin reduziert; das Reaktionsprodukt, mit Eisenchlorid gekocht, gab den starken charakteristischen Geruch der entsprechenden Nitrosoverbindung. Die Menge des reinen Nitrotoluols war 0,1 g.

Aetherauszug B.

Der Auszug wurde über Stangenkali getrocknet und abdestilliert. Es hinterbleibt eine sehr kleine Menge eines braunen Oeles, welches deutlich nach Toluidin roch, und, diazotiert, mit alkalischer R-Sälzlösung versetzt, eine intensiv rote Färbung gab.

Aetherauszug C.

Nach dem Destillieren des Aethers blieb ein Rückstand zurück, dessen Menge so klein war, dass er sich der näheren Untersuchung entzog; derselbe löste sich in Natronlauge und wurde durch Salzsäure wieder gefällt; mit Bromwasser entstand eine Fällung, entsprechend den Eigenschaften der Kresole.

Die in der ursprünglichen, alkalischen Lösung ungelöst gebliebenen Flocken, deren Gewicht 2,2 g betrug, wurden auf Ton gebracht Nach dem Trocknen schmolzen sie bei 36°, was also auf fast reines m-Azoxytoluol deutet; ausserdem lösen sie sich spielend in Petroläther, aus welchem man lange, spröde Nadeln bekommt, die bei 37° schmelzen. Der Körper gibt auch die *Lewin*sche Reaktion.

Durch Einwirkung von konzentrierter Natronlauge auf m-Tolylhydroxylamin entsteht also hauptsächlich m-Azoxytoluol. Die Oxydation geht noch weiter, indem ein Teil des Hydroxylamins zu dem entsprechenden Nitrotoluol oxydiert wird. Ausserdem reduziert der bei der Oxydation des m-Tolylhydroxylamins zu Azoxy- und Nitrokörpern frei gewordene Wasserstoff einen Teil des Hydroxylamins zu dem entsprechenden Toluidin.

Erhitzen von m-Tolylhydroxylamin für sich auf dem Wasserbade.

1,1 g m-Tolylhydroxylamin werden in einem Reagensglas, welches mit einem Steigrohr versehen ist, im Wasserbade erhitzt. Das Hydroxylamin schmilzt, es entwickelt sich Gas und es spaltet sich Wasser ab. Zum Schluss bekommt man eine braune, ölige Flüssigkeit. Nach viertelstündigem Erhitzen wird der Prozess unterbrochen und nach dem Erkalten die Masse ausgeäthert; es geht alles in Lösung — Aether A. Um die basischen Bestandteile auszuscheiden, schüttelt man A wiederholt mit verdünnter Salzsäure. Die salzsaure Lösung, mit festem Natriumbicarbonat gesättigt und wieder ausgeäthert, gibt den Aether B, worin die Basen sich befinden.

Aetherauszug A.

Derselbe wurde über Chlorcalcium getrocknet. Nach Vertreiben des Aethers hinterbleiben 0,6 g eines braunen Oeles, welches in Petroläther sich spielend löste und, aus demselben umkrystallisiert, sich mit m-Azoxytoluol identisch erwies. (Schmp. 37° R.)

Aetherauszug B.

Der Aether wurde über Stangenkali getrocknet und abdestilliert. Als Rückstand blieb ein Oel zurück, welches die Eigenschaften des m-Toluidins besass; die ätherische Lösung der Base wurde mit dem gleichen Volumen Wasser und ein paar Tropfen klarer Chlorkalklösung versetzt, was eine rötlich schimmernde Aetherschicht und eine gelbliche Trübung der Wasserschicht gab; die abgehobene ätherische Lösung gibt, mit dem gleichen Volumen Wasser und einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, eine violett ge-

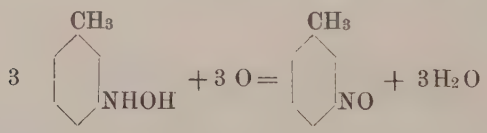
färbte Wasserschicht [1]) Ferner wurde das Oel mit Essigsäureanhydrid gekocht; das hiedurch erhaltene Acetylprodukt schmolz konstant bei 65,5°, was mit dem Schmelzpunkte des m-Acettoluidids übereinstimmt.[2])

Die Menge des m-Toluidins betrug 0,3 g.

Oxydation von m-Tolylhydroxylamin zu m-Nitrosotoluol durch Kaliumbichromat.

3 g m-Tolylhydroxylamin werden in wenig Alkohol gelöst und in eine Lösung von Kaliumbichromat in verdünnter Schwefelsäure (entsprechend der theoretischen Menge, etwa 2,5 g Bichromat auf 3,5 g konzentrierte Schwefelsäure), die bei 0° gehalten wird, tropfenweise, unter Umrühren hinzufliessen gelassen. Es scheidet sich ein brauner Niederschlag von Nitrosotoluol aus, welcher nach 10 Minuten langem Stehen abfiltriert und mit Wasserdampf destilliert wird. Es geht ein prachtvoll grün gefärbtes Oel über, welches in der Vorlage zu farblosen, feinen Nadeln erstarrt und bei 53° (R.) schmilzt.[3]) Das Gewicht des erhaltenen m-Nitrosotoluols war 1,2 g.

Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



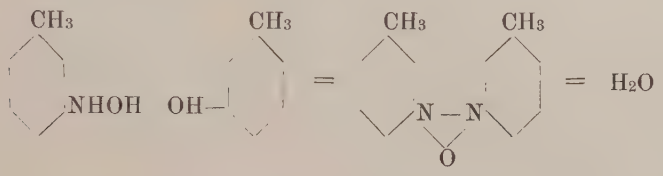
Einwirkung von m-Nitrosotoluol auf m-Tolylhydraxylamin.

0,5 g m-Nitrosotoluol werden in wenig Alkohol gelöst — die Lösung besitzt eine grüne Farbe — und mit einer

---

[1]) *Lorenz*, Ann. 172, 180.
[2]) *Beilstein*, *Kuhlberg*, Ann. 156, 83.
[3]) *Bamberger*, Ber. 28, 248.

alkoholischen Lösung von 0,51 g m-Tolylhydroxylamin zusammengegossen. Die grüne Farbe des m-Nitrosotoluols übergeht innerhalb 10 Minuten in eine gelbe. Man lässt die Mischung einige Zeit stehen, giesst dann in eine gewogene Schale und lässt den Alkohol verdunsten. Nach dem Vertreiben des letztern hinterbleibt eine gelbe Krystallmasse, die, weiter aus Petroläther umkrystallisiert, bei 37 ° (R.) konstant schmilzt, entsprechend dem Schmelzpunkte des m-Azoxytoluols.



Die Ausbeute ist 96 % der Theorie.

Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf m-Tolylhydroxylamin.

0,4 g Anilin werden mit 1 g konzentrierter Salzsäure übergossen und mit einer konzentrierten Lösung von berechneter Menge Natriumnitrit (0,31 g) unter Kühlung diazotiert.

Andererseits werden 0,5 g m-Tolylhydroxylamin in wenig Alkohol gelöst und zu dieser Lösung, die vorher mit Eis gekühlt wird, die Diazolösung unter Kühlung langsam hinzugegeben. Es scheidet sich ein rosenroter Krystallbrei aus, welcher, abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen, hellgelb wird. Der Körper wurde ferner aus heissem Alkohol gereinigt.

Die Ausbeute betrug 0,75 g.

Die Umsetzung des m-Tolylhydroxylamins mit Diazobenzolchlorid zu Diazobenzoloxyamidotoluol kann nach folgender Gleichung veranschaulicht werden:

$$C_6H_5N=N\,Cl + H\,NOH.C_6H_4.CH_3 = C_6H_5N=N-N\begin{matrix}OH\\ \diagup\\ \diagdown\\ C_6H_4.CH_3\end{matrix} + HCl$$

Eigenschaften.

Diazobenzoloxyamidotoluol bildet, aus heissem Alkohol umkrystallisiert, strohgelbe, haardünne Nadeln; aus warmem Petroläther bekommt man feine, büschelförmig ausgebildete Nadeln. Aus beiden Lösungsmitteln schmilzt der Körper bei 125,5° (R.) konstant. Diazobenzoloxyamidotoluol löst sich in Aether, Benzol, heissem Alkohol, Petroläther; ist sehr schwer löslich in Wasser. In alkoholischer Lösung gibt er mit Eisenchlorid eine grünblaue Färbung. Ist sehr voluminös, klebrig. Löslich in Alkali mit gelber Farbe; durch Mineralsäuren wieder fällbar.

Analyse:

0,0635 g Substanz gaben bei 17° und 731,9 mm B. 10,80 cc N.

In Prozenten:

Berechnet:	Gefunden:
N = 18,50 %	N = 18,89 %

Einwirkung von Luft auf m-Tolylhydroxylamin.

2 g fein gepulverten, bei 68° schmelzenden m-Tolylhydroxylamins werden in 200 cc Wasser bei ganz schwacher Erwärmung gelöst; durch diese Lösung wird Luft durchgeleitet, welche zwei Waschflaschen — die eine mit saurem Kaliumpermanganat, die andere mit Natronlauge — passierte. Im Laufe des Prozesses trübt sich die Lösung und nach drei bis vier Stunden sind Oeltropfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit wahrnehmbar. Nach fünfzehn Stunden ist die Menge des Oeles bedeutend grösser und die Flüssigkeit riecht nach Nitroso. Eine kleine Probe der Flüssigkeit wurde mit Aether einigmal geschüttelt — um die öligen

Bestandteile zu entfernen —, die wässerige Schicht mit etwas Aether versetzt, angesäuert und mit einem Tropfen sehr verdünnter Bichromatlösung geschüttelt; es entstand eine blaue ätherische Schicht, was die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd andeutet. Nach 24 Stunden langem Luftdurchleiten konnte kein Hydroxylamin mehr nachgewiesen werden. Der Kolbeninhalt stellt eine braune Lösung dar, in welcher teilweise erstarrtes Oel suspendiert ist. Die Masse wird dann erschöpfend ausgeäthert, bis der wässerige Anteil ganz hellgelb wird (farblos konnte derselbe nicht erhalten werden) — Aether A. Wässeriger Rückstand B.

Die ätherische Lösung A, welche Basen und Azoxykörper zusammen enthält, schüttelt man wiederholt mit verdünnter Salzsäure und bekommt dadurch die Basen als salzsaures Salz in Lösung. Die salzsaure Lösung, welche rotbraun gefärbt ist, mit Natriumbicarbonat gesättigt und ausgeäthert, gibt den zweiten Aether C.

Aetherauszug A.

Derselbe wurde über $CaCl_2$ getrocknet und destilliert. Es blieb ein braunes Oel zurück, welches sich in Petroläther bis auf minimale Mengen harziger Flocken leicht löste. Nach Abfiltrierung der Flocken wurde die Krystallisation veranlasst; es wurden lange Nadeln des m-Azoxytoluols erhalten, die bei 37 ° (R.) konstant schmolzen. Die Menge derselben war 1,5 g.

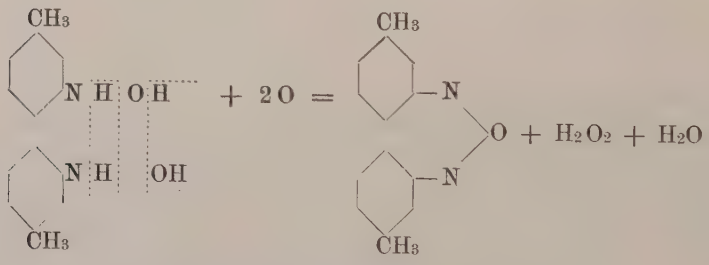
Aetherauszug C.

Nach dem Trocknen des Auszuges über Stangenkali wurde der Aether verjagt. Als Rückstand blieben 0,15 g eines mit harzigen Bestandteilen verunreinigten Oeles, das sich mit m-Toluidin identisch zeigte; es roch stark danach und gab, nach vorgenommener Diazotierung mit alkalischer α-Naphtol-Lösung gekuppelt, eine rote Färbung.

Wässeriger Rückstand B.

Derselbe wurde in einem Masskolben genau auf 500 cc verdünnt, davon 100 cc mit einer Pipette abgeschöpft und in einem Becherglase unter Zusatz von 30 cc verdünnter Schwefelsäure mit $^1/_{10}$ n. Kaliumpermanganat titriert. Es wurden für 100 cc der Lösung 26,2 cc $^1/_{10}$ n. Permanganat gebraucht, was einer Wasserstoffsuperoxydmenge von 0,0444352 entspricht (weil 1 cc $^1/_{10}$ n. Kaliumpermanganatlösung 0,001696 g H_2O_2 entspricht). 0,0444352 mit 5 multipliziert, gibt Wasserstoffsuperoxydmenge für die ganze Flüssigkeit, also 0,22 g. Da theoretisch 0,28 g erhalten werden sollten, so entsprechen 0,22 g H_2O_2 79 % der Theorie. Der Endpunkt der Reaktion beim Titrieren ist nicht ganz scharf, so dass diese Angaben nur annähernd richtig sind. (Die ursprünglich schwach gelbe Färbung der Lösung verschwindet nach der Titration.)

Die Bildung von H_2O_2 kann nach folgendem Schema ersichtlich gemacht werden:



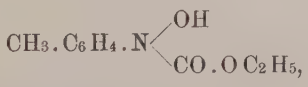
Wie aus der Gleichung zu ersehen ist, treten zwei Hydroxylaminmoleküle unter Wasserabspaltung zusammen; die zwei übrig gebliebenen Wasserstoffatome bilden mit dem Sauerstoff der Luft Wasserstoffsuperoxyd und das restierende Sauerstoffatom des Hydroxylamins bindet zwei Kerne zu m-Azoxytoluol zusammen.

Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf m-Tolylhydroxylamin.

1 g reines m-Tolylhydroxylamin wurde in wenig trockenem Aether gelöst und 0,45 g Chlorkohlensäureäthylester (entsprechend 2 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. Chlorkohlensäureester, weil dabei die Hälfte des Hydroxylamins als salzsaures Salz abgeschieden wird, ebenfalls in aetherischer Lösung allmählich hinzugegeben). Die Flüssigkeit trübte sich und es schied sich allmählich ein braunes Oel, welches, immer dunkler und dunkler werdend, in Aether ungelöst blieb. Am nächsten Tage wurde der Aether von der rückständigen harzigen Masse abfiltriert, der Rückstand einigemal mit Aether gewaschen und zu der ersteren hinzugegeben.

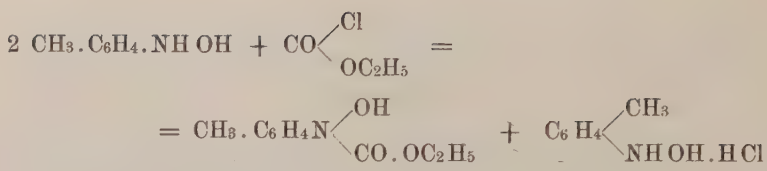
I. Aether.

Nach Verdunstung des Lösungsmittels blieben 0,5 g eines braunen Oeles zurück; anfangs war der Geruch nach Chlorkohlensäure deutlich wahrzunehmen, der aber verschwand, nachdem das Oel einige Zeit im Vacuumexsiccator stehen gelassen worden war. Der Körper könnte vielleicht als m-Tolyloxyurethan betrachtet werden,



da eine kleine Probe desselben, mit wenig Wasser versetzt, bei Zugabe eines Tropfens Eisenchlorid eine intensive, violettblaue Färbung gibt, die bei Zusatz von Alkohol rein blau wird, was die Anwesenheit der N-OH-Gruppe andeutet.

Die Bildung von m-Tolyloxyurethan könnte folgendermassen veranschaulicht werden:



Reduktion des Körpers mit Zn-Staub und Eisessig.

Das oben erwähnte Oel wurde mit 3 cc Eisessig, einige ccm Wasser und etwa 0,6 g Zinkstaub so lange auf der freien Flamme gekocht, bis eine Probe mit Eisenchlorid keine blaue Färbung mehr gab, dann erkalten gelassen und ausgeäthert.

Nach dem Verjagen des Aethers blieben 0,4 g einer braunen Flüssigkeit zurück, welche mit Eisenchlorid keine Färbung mehr gab — ein Zeichen, dass die Gruppe N-OH nicht mehr als solche vorhanden ist. Behufs weiterer Reinigung wurde dasselbe der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es wurden 0,25 g eines farblosen Oeles erhalten, das wahrscheinlich mit m-Tolylurethan identisch war: es erstarrte trotz des langen Stehens im Vacuumexsiccator, in der Kälte nicht; es löste sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther; unlöslich in kaltem, etwas löslich in heissem Wasser; mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Der Erstarrungspunkt des m-Tolylurethans ist in der Litteratur bei —47 ° angegeben. [1])

Analyse:

0,1667 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben bei 18 ° 720 mm B. 12,1 ccm N.

In Prozenten:

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,83 %	N = 7,92 %

[1]) *Cosack*, Ber. 13, 1090.

II. Rückstand.

Das ursprüngliche Oel von schwarzbrauner Farbe, in welchem das Hydroxylamin als salzsaures Salz vorhanden ist, wurde mit wenig Wasser übergossen und mit einem Glasstab umgerührt, dann abfiltriert. Als Niederschlag erhielt man eine schwarzbraune Harzmasse, die weiteren Untersuchungen entzogen blieb. Das rotbraun gefärbte Filtrat wurde mit Natriumbicarbonat alkalisiert. Es wurde eine schwach violett gefärbte Flüssigkeit erhalten, in welcher braune Oeltropfen suspendiert waren; nach Ausätherung der letztern und Verdunstung des Aethers resultierte eine dunkle Masse, die sich in Benzol spielend löste. Auf Zusatz von Petroläther in die Benzollösung fielen atlasglänzende Blätter aus, die, auf Thon getrocknet, bei 68 ° schmolzen; mit Eisenchlorid gekocht, gaben sie einen intensiven Chinongeruch; auf diese Weise konnte das an Salzsäure gebundene m-Tolylhydroxylamin wieder gewonnen werden. Die Menge des reinen Produktes war so klein, dass es kaum für einige Schmelzpunktbestimmungen reichen konnte.

Einwirkung von schwefliger Säure auf m-Tolylhydroxylamin.

1,6 g reines, trockenes m-Tolylhydroxylamin wurden in trockenem Aether gelöst und in diese trockenes Schwefeldioxyd eingeleitet. Schon durch die erste Base desselben wurde die klare Lösung trüb und es schieden sich allmählich auf dem Boden des Glases braune Oeltropfen aus, die sich später in eine zähe, halbfeste Masse verwandelten. Nach einer halben Stunde wurde kein Gas mehr absorbiert, der oben stehende Aether wurde ganz klar und ist schwach gelb gefärbt; man filtriert sodann den Aether ab, wäscht den Rückstand einigemal mit trockenem Aether aus und lässt ihn verdunsten.

Aetherische Lösung A, Rückstand B.

A. Aetherische Lösung.

Dieselbe ist, wie oben bemerkt, gelblich gefärbt; beim Verdunsten des Aethers scheiden sich nach kurzer Zeit farblose, krystallinische Flocken aus, die, vom Aether abfiltriert und, auf Thon gebracht, getrocknet wurden; die Blätter, deren Menge sehr klein war, erwiesen sich mit m-Toluidinsulfat identisch, in Wasser löslich; mit Alkali bekommt man eine Trübung, mit Nitrit und alkalischem α-Naphtol eine intensiv rote Färbung.

Nach Verdunstung des Aethers wurde eine dunkelbraune Masse von öliger Beschaffenheit erhalten, worin kein m-Toluidin nachgewiesen werden konnte. Zu diesem Zwecke wurde der Rückstand einigemal mit verdünnter Salzsäure übergossen und umgerührt; die salzsaure Lösung wurde alkalisiert und wiederum ausgeäthert; nach Verflüchtigung des Aethers hinterbleibt eine schwarzbraune Masse, die, angesäuert, diazotiert und mit alkalischer α-Naphtollösung versetzt, keine rote Färbung gibt, sondern eine schmutziggelbe Lösung darstellt, in welcher kleine, schwarze Klümpchen suspendiert sind. Die Menge des Aetherrückstandes war 0,35 g.

B. Rückstand.

Der Rückstand, dessen Gewicht 1,3 g betrug, stellte eine bräunliche, zähe Masse dar; derselbe wurde mit 70 cc verdünnten Barytwassers bis zur alkalischen Reaktion übergossen; es löste sich alles auf unter Abscheidung eines Niederschlages, welcher grösstenteils aus Bariumsulfat und Sulfit bestand; beigemengtes Azoxytoluol gewinnt man durch Extraktion mit Aether; nach Vertreibung des Aethers wurde der ölige Rückstand aus Petroläther umkrystallisiert;

es wurde 0,4 g m-Azoxytoluol erhalten, welches bei 37 ° schmilzt.

Das Filtrat von obigen Ausscheidungen, welches eine gelbbraune Farbe hatte, wurde nun auf m-Tolylsulfaminsäure geprüft: eine kleine Probe mit Salzsäure angesäuert und erhitzt, erzeugte eine Trübung von $BaSO_4$, was auf die Anwesenheit von Tolylsulfaminsäure hinweist. Die Spaltung von tolylsulfaminsaurem Barium in das entsprechende Toluidin und $BaSO_4$ geschieht im Sinne der von *W. Traube* [1]) bereits angegebenen Gleichung:

$$[CH_3.C_6H_4NHSO_3]_2Ba + 2H_2O \xrightarrow{[HCl]} 2C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix} + BaSO_4 + H_2SO_4$$

Das Filtrat wird zur Entfernung von m-Toluidin der Wasserdampfdestillation unterworfen; es übergingen 0,25 g m-Toluidin, welches, diazotiert, mit alkalischem R-Salz eine intensiv rote Färbung gab; dann zeigte sich auch die *Lorenz*sche Reaktion; nach dem Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde ein Acetylprodukt mit dem Schmelzpunkt 65,5 ° erhalten.

Den Rückstand von der Dampfdestillation neutralisiert man genau mit verdünnter Schwefelsäure. Besser ist es jedoch, die Flüssigkeit nur ganz schwach baryt-alkalisch zu lassen. Das abgeschiedene $BaSO_4$ wird abfiltriert, die alkalisch reagierende Flüssigkeit unter allmählichem Zusatz von etwas Ammoniak so lange abgedampft, bis auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Krystallhaut erscheint; dann lässt man unter Umrühren erkalten. Es scheiden sich feine Nadeln einer Krystallmasse aus, die nicht mehr die Reaktion von tolylsulfaminsaurem Barium zeigen. Die-

[1]) Ber. 23, 1654.

selbe besteht ausschliesslich aus einer Sulfonsäure des m-Toluidins, welche diazotierbar ist und mit alkalischem α-Naphtol einen prachtvoll roten Farbstoff gibt (vielleicht 2-Sulfosäure-3-Toluidin-$\overset{1}{C}H_3 . C_6 H_3 . \overset{2}{S}O_3 H . \overset{3}{N}H_2$; s. theoretischer Teil). Das Bariumsalz dieser Sulfosäure ist in Wasser sehr leicht löslich. Die Menge davon betrug 0,25 g.

Ueber β-Phenylhydroxylamin.

Einwirkung von bei 0° gesättigter Salzsäure auf β-Phenylhydroxylamin.

55 g reines β-Phenylhydroxylamin werden in drei Portionen in 400 cc bei 0° gesättigter Chlorwasserstoffsäure eingetragen. Die dabei beobachteten Erscheinungen sind genau dieselben, wie bei Tolylhydroxylamin. β-Phenylhydroxylamin löst sich in der Säure mit einer gelben Farbe auf, zum Schluss entsteht ein Brei. Nachdem alles Hydroxylamin eingetragen ist, lässt man die Masse so lange bei Winterkälte stehen, bis eine Probe mit Eisenchlorid kein Ausgangsmaterial mehr anzeigt. Nach drei Wochen ist dies der Fall; es ist zweckmässig, die Masse während dieser Zeit öfters in der Flasche selbst zu zerdrücken. Die Masse besteht aus einem fast farblosen, dicken Niederschlag; darüber befindet sich eine dunkelgefärbte Flüssigkeit. Man filtriert ab, presst die Masse tüchtig aus und wäscht den Niederschlag einigemal mit konzentrierter, reiner Salzsäure. Niederschlag N. Filtrat F.

I. Niederschlag N.

Der Niederschlag wurde unter Zusatz von Salzsäure in Wasser gelöst und die sauren Bestandteile, wie Azoxy u. s. w., durch Ausäthern entfernt — Aether A_1. Den Rückstand alkalisiert man stark mit Natronlauge und unterwirft ihn der fraktionierten Wasserdampfdestillation. Destillat D_1. Rückständige Flüssigkeit R_1.

Destillat D_1.

Die ersten drei Fraktionen desselben sind farblose Oele, die nicht erstarren; zum Schluss kommt ein farbloses Oel, welches aber schon im Kühler, dann in der Vorlage zu farblosen Nadeln erstarrt.

Die drei ersten Fraktionen wurden vereinigt und noch einmal der Wasserdampfdestillation unterworfen. In den ersten zwei Fraktionen wurden wieder Oele erhalten, die dritte aber bestand aus schneeweissen Nadeln. Diese Operation wurde zum drittenmal wiederholt und dadurch noch kleine Mengen festen Materials erhalten.

Alle diese festen Fraktionen wurden abfiltriert. Der Niederschlag ist nichts anderes als reines p-Chloranilin, das schon nach der ersten Dampfdestillation bei 71° schmilzt.[1]) Da p-Chloranilin in Wasser etwas löslich ist, so wurden alle wässerigen Filtrate einigemal gehörig mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des trockenen Aethers wurden 2 g eines Oeles erhalten, das bald nach dem Abkühlen zu farblosen Nadeln des p-Chloranilins erstarrte — Schmelzpunkt 71°. Die Menge des festen p-Chloranilins betrug 19,5 g. Die öligen Fraktionen erstarrten selbst nach mehrtägigem Stehen bei Winterkälte noch nicht. Sie wurden daher ausgeäthert; nach dem Trocknen des Aetherauszuges über Stangenkali wurde das Lösungsmittel verjagt. Es blieben 11,8 g eines braunen Oeles zurück, welches ein Gemisch von o- und p-Chloranilin war; denn erstens roch der Körper blumenartig nach Chloranilin, zweitens gab eine Probe, mit frisch bereiteter, klarer Chlorkalklösung versetzt, nicht die blaue Färbung des Anilins, sondern eine bräunlichgelbe Färbung, die den Chloranilinen eigen ist (verglichen mit Typ). Also vom Niederschlage N wurden im ganzen

[1]) *Mills*, Ann. 176. 355.

19,5 g festes p-Chloranilin und 11,8 g eines Gemisches von o- und p-Chloranilin erhalten.

Rückständige Flüssigkeit R_1.

Behufs Isolierung der Amidophenole wurde die Flüssigkeit, welche eine braune Lösung darstellt, mit Salzsäure stark angesäuert und durch Destillation (um Luftoxydation zu verhüten) auf ein kleines Volumen gebracht, dann mit Soda neutralisiert und ausgeäthert — Aether C_1.

II. Filtrat F.

Die stark salzsaure, dunkle Lösung wird verdünnt und die sauren Bestandteile durch Ausäthern entfernt – Aether A_2. Den Rückstand bringt man durch Destillation in einem Kolben in Kohlensäureatmosphäre (um die Luftoxydation der Amidophenole zu vermeiden) auf ein kleines Volumen, alkalisiert stark mit Natronlauge und äthert aus — Aether B. Den alkalischen Rückstand neutralisiert man mit CO_2 und äthert wieder aus — Aether C_2.

Aetherauszug $A_1 + A_2$.

Dieselben wurden vereinigt und nach dem Trocknen über Chlorcalcium der Aether verjagt. Es blieb 1 g eines braunen Oeles zurück, welches sich in Petroläther bis auf minimale harzige Verunreinigungen löste. Nach Abfiltrierung der letzteren und Verdunsten des Lösungsmittels wurden gelbe Nadeln des Azoxybenzols erhalten, die bei 36° schmolzen.

Aetherauszug B.

Derselbe wurde über Stangenkali getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Es blieb ein Rückstand zurück, welcher tiefviolett gefärbt war und dessen Gewicht 14,7 g betrug. Der Rückstand wurde der Wasserdampfdestillation

unterworfen; es ging ein farbloses Oel über, welches teilweise in der Vorlage zu farblosen Nadeln erstarrte. Da eine frische Probe des Destillates diazotiert und, mit alkalischer α-Naphtollösung versetzt, nur eine schwache Färbung gab, wurde die Destillation unterbrochen und die sämtlichen Destillate im Freien, bei Winterkälte, stehen gelassen. Am nächsten Tage war das Oel nur teilweise erstarrt. Es wurde abgesaugt und der Niederschlag tüchtig ausgepresst; letzterer erwies sich wiederum als reines p-Chloranilin, das bei 71° konstant schmolz; das ölige Filtrat zeigte sich mit dem Oel des Versuchs I (s. pag. 78) vollkommen identisch. Die Menge des festen Rückstandes betrug 8,5 g, die des Oeles 5,3 g. Dieses Oel wurde mit dem Oel pag. 78 (11,8 g) vereinigt, wodurch im ganzen 17,1 g ölige Basen erhalten wurden.

Aetherauszüge $C_1 + C_2$.

Die Aether wurden zusammengegossen und über wasserfreier Potasche getrocknet. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels blieben kleine Mengen einer breiigen Masse zurück, die zwar mit α-Naphtol und Ferridcyankalium deutliche Indophenolreaktion zeigte, doch konnte daraus kein Amidophenol isoliert werden, da das letztere, in geringerer Menge vorhanden, stark mit harzigen Beimengungen verunreinigt war.

Also durch Einwirkung von bei 0° gesättigter Chlorwasserstoffsäure auf β-Phenylhydroxylamin entsteht, wie aus dem Versuch zu ersehen ist, der Hauptmenge nach — etwa 70,2 % — p-Chloranilin und daneben etwas o-Chloranilin. Die Menge des Azoxybenzols ist verhältnismässig sehr gering.

Amidophenole konnten nur in sehr geringen Mengen isoliert werden, weil bei dem Ausäthern der neutralen Lösung sich eine Emulsion bildet, die eine vollständige

Isolierung unmöglich macht; auch erleiden sie bei den oben erwähnten Operationen (Abdampfen, Destillation) eine teilweise Zersetzung.

III. Oele.

Die sämtlichen Oele — im Gewicht 17,1 g — wurden, behufs Isolierung von o-Chloranilin, der fraktionierten Destillation unterworfen. Da o-Chloranilin bei 207° und p-Chloranilin bei 231° siedet, so wurden folgende Fraktionen erhalten:

No. 1.	Fraktion	von 207—211°;	Gewicht	2,8 g.
No. 2.	„	„ 211—214°;	„	4,9 g.
No. 3.	„	„ 214—219°;	„	3,5 g.
No. 4.	„	„ 219—229°;	„	2,7 g.

Alle diese Fraktionen wurden über Nacht stehen gelassen; am nächsten Tage waren dieselben vollkommen unverändert.

Behufs weiterer Trennung wurde der von *Löb,*[1]) *Beilstein* und *Kurbatow* angegebene Weg eingeschlagen. Derselbe besteht in der fraktionierten Krystallisation der Acetylprodukte der o- und p-Chloraniline u. z. p-Chloracetanilid löst sich in kochendem Benzol verhältnismässig schwerer als die entsprechende Orthoverbindung und beim Erkalten des Lösungsmittels fällt zuerst die Paraverbindung aus, während die Orthoverbindung in Mutterlaugen bleibt. Aus diesem Grunde wurden sämtliche Fraktionen einzeln acetyliert.

Die Fraktion No. 1 (2,8 g) wurde mit 2 g Essigsäureanhydrid (entsprechend 1,5 Mol.) eine halbe Stunde unter Rückflusskühler auf der freien Flamme gekocht und die Reaktionsmasse in kaltes Wasser eingegossen.

Fraktion	No. 2 (4,9 g)	wurde	mit	3 g	Anhydrid	gekocht.
„	No. 3 (3,5 g)	„	„	2,2 g	„	„
„	No. 4 (2,7 g)	„	„	1,8 g	„	„

[1]) Ber. 29, pag. 1894.

Nachdem alles Säureanhydrid zersetzt war, schieden sich lange Nadeln der Chloracetanilide aus. Es wurde jede Portion für sich abfiltriert. Jede von diesen gab einen festen Niederschlag und ein Filtrat, in dem Oeltropfen suspendiert waren, wahrscheinlich Gemische der zwei Acetylprodukte (o und p).

Nachdem die Niederschläge auf Thon gebracht und getrocknet wurden, zeigten sie folgende Schmelzpunkte:

No. 1. Erweicht bei 75° nur sehr wenig und schmilzt bei 160° vollständig.

No. 2. Erweicht bei 76°, indem es zur Hälfte geschmolzen ist; erst bei 140° tritt eine vollständige Schmelzung ein.

No. 3. Schmilzt genau ebenso wie No. 2.

No. 4. Erweicht bei 97° sehr wenig und schmilzt vollständig bei 141°.

No. 2 und No. 3 wurden zusammengeschüttet und der fraktionierten Krystallisation aus kochendem Benzol unterworfen. Die kochende Lösung wurde durch einen Heisswassertrichter abfiltriert und in sechs Fraktionen auszukrystallisieren gesucht. Die drei ersten Fraktionen, die die Hauptmenge bilden, schmelzen ohne vorherige Erweichung bei 160° [Schmelzpunkt des p-Chloracetanilids ist 177°[1]), die drei letzten hingegen bei 75° zur Hälfte und bei 81° vollständig (Schmelzpunkt des o-Chloracetanilids ist 87°[2])]. Die drei letzten Fraktionen wurden noch einmal in kochendem Benzol gelöst und auskrystallisieren gelassen; die erste davon gab feine Nadeln, die bei 173° ohne vorherige Erweichung schmolzen. Der Rest wurde in drei Fraktionen geteilt, die alle gleich und zwar bei 75° erweichten und bei 79° vollständig schmolzen. Es

[1]) *E. Hindermann*, Inaugural-Dissertation, pag. 56.
[2]) *Beilstein*, *Kurbatow*, A. 182, 100.

wurden auf diese Weise 2,4 g niederschmelzendes Rohprodukt erhalten; der Rest bestand aus ziemlich reinem p-Chloracetanilid (Schmelzpunkt 160—173 °).

No. 1 und No. 4 wurden vereinigt und nach demselben Schema fraktioniert umkrystallisiert. Es wurden 0,6 g des niedrig schmelzenden Produktes erhalten, welches bei 76 ° erweicht und bei 80 ° vollständig schmilzt. Der Rest hingegen ist wiederum ziemlich reines Para-Produkt (Schmelzpunkt 165 °).

Sämtliche niedrigschmelzende Acetylprodukte — im Gewicht 3 g — wurden weiter aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert Die acetylierte Base, mit verdünnter Essigsäure gekocht und durch einen Heisswassertrichter abfiltriert, gab beim Erkalten lange, farblose Nadeln, die ebenfalls abfiltriert wurden; das auf Thon getrocknete Produkt erweichte bei 74 ° und schmolz bei 77 ° — 1. Aus der Mutterlauge schieden sich nun Krystalle aus (die nicht abfiltriert wurden), die bei 78 °, unter vorheriger Erweichung bei 74 °, schmolzen — 1a. Die bei 77 ° schmelzenden Krystalle wurden wieder in derselben Weise in verdünnter Essigsäure gelöst, erkalten gelassen und abfiltriert; es resultierten Krystalle, die bei 72 ° erweichen und bei 105 ° vollständig schmelzen — 2. Die Mutterlauge hievon ergab Krystalle, die bei 76 ° erweichen und bei 81 ° vollständig schmelzen; dieselben wurden wiederum nicht abfiltriert — 2a. Die Operation wurde so lange fortgesetzt, bis man als Niederschlag ein Produkt bekam, welches bei 176,5 ° schmolz — 5 (siehe Tabelle).

Tabelle I.

In verdünnter Essigsäure gelöst, erkalten gelassen und abfiltriert:

Niederschlag	Mutterlauge, die auf ein kleines Volumen gebracht, ergab Krystalle, die bei:
1. bei 74 ° erweicht, „ 77 ° schmilzt	1a. 74 ° erweicht, 78 ° schmilzt
	→ Mutterlauge 2a.
2. bei 72 ° erweicht, „ 105 ° schmilzt	bei 76 ° erweicht, „ 81 ° schmilzt
	→ Mutterlauge 3a.
3. bei 130 ° erweicht, „ 158 ° schmilzt	bei 75 ° erweicht, „ 81,5 ° schmilzt
	→ Mutterlauge 4a.
4. bei 165 ° erweicht, „ 176 ° schmilzt	bei 80 ° erweicht, „ 84,5 ° schmilzt
	→ Mutterlauge 5a.
5. bei 176,5 ° ohne Erweichung schmilzt	bei 80 ° erweicht, „ 84 ° schmilzt

Sämtliche Mutterlaugen 1a, 2a . . . 5a samt den in ihnen ausgeschiedenen Krystallen wurden vereinigt und noch einmal genau nach derselben Weise, wie vorhin, aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Zuerst wurden sie in ihren eigenen Mutterlaugen gelöst, erkalten gelassen und abfiltriert. Der Niederschlag wurde nun wie Tabelle I in verdünnter Essigsäure gelöst und weiter daraus auskrystallisiert (siehe Tabelle II).

Tabelle II.

Niederschlag:	Mutterlauge, gibt Krystalle, die bei:
1. bei 74 ° erweicht, „ 81,5 ° schmilzt	1a. bei 77 ° erweicht, „ 81,5 ° schmilzt
	→ Mutterlauge 2a.
2. bei 79 ° erweicht, „ 83,5 ° schmilzt	bei 77 ° erweicht, „ 81 ° schmilzt
	→ Mutterlauge 3a.
3. bei 76 ° erweicht, „ 83,5 ° schmilzt	bei 71 ° erweicht, „ 75 ° schmilzt
	→ Mutterlauge 4a.
4. bei 82 ° erweicht, „ 84,5 ° schmilzt	bei 72 ° erweicht, „ 79 ° schmilzt
	→ Mutterlauge 5a.
5. bei 81 ° erweicht, „ 85—85,5 ° schmilzt	bei 73 ° erweicht, „ 79 ° schmilzt
	→ Mutterlauge 6a.
6. bei 82 ° erweicht, „ 85—85,5 ° schmilzt	bei 82 ° erweicht, „ 85 ° schmilzt

Auf diese Weise konnte die Bildung des o-Chloranilins aus β-Phenylhydroxylamin und konzentrierter Salzsäure nachgewiesen werden. In den letzten Fraktionen bekommt man lange, federbartähnliche, schneeweisse Nadeln, die ganz mit dem Typ übereinstimmen (Schmelzpunkt des Typs = 85,5 °); der Gang des Schmelzens stimmt ebenfalls mit dem Typ überein. Zur Kontrolle der Trennung wurde ein Gemisch von o- und p-Chloranlin hergestellt und diese nach einer besondern Methode [1]) getrennt; das erhaltene o-Chloranilin wurde durch Essigsäureanhydrid acetyliert; das Acetylprodukt zeigte nach mehrmaliger Umkrystallisation aus verdünnter Essigsäure den Schmelzpunkt 85—85,5 °.

Die Menge des reinen o-Chloracetanilids war so gering, dass es kaum für eine Chlorbestimmung ausgereicht haben würde. Hingegen wurde das bei 84,5 ° schmelzende Produkt (Fraktion 4, siehe Tab.) analysiert.

0,2158 g der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz gaben 0,2123 g AgCl.

In Prozenten:

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 20,94 %	Cl = 20,62 %

Die öligen Anteile, die beim Acetylieren nicht erstarrt sind (pag. 82), bestehen vermutlich aus einem Gemisch von zwei Acetylprodukten (o- und p). Dieselben wurden gesammelt und durch Erhitzen mit 20 cc konzentrierter, reiner Salzsäure in einem geschlossenen Rohr auf 110 ° in die Chlorbase zurückverwandelt. Es wurden 3 g reiner Base erhalten, welche wiederum ein Gemisch von o- und p-Chloranilin darstellt. Zur Trennung derselben wurde der von *Beilstein* und *Kurbatow* [2]) eingeschlagene Weg ge-

---

[1]) Siehe folgende Seite.

[2]) *Beilstein*, Handbuch d. org. Chemie, pag. 314.

wählt. Derselbe besteht in folgendem: da das p-Chloranilin basischer als die Orthoverbindung ist, so geht aus saurer Lösung des Basengemisches durch Dampfdestillation die Orthoverbindung vollständig über, während die Paraverbindung im Rückstande bleibt.

Aus diesem Grunde wurde das Basengemisch mit 3,5 g 36 % Salzsäure übergossen (entsprechend 1,5 Mol.) und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es wurde 1 g eines farblosen Oeles erhalten, das, mit Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde auf der freien Flamme gekocht, ein Acetylprodukt gab, welches bei 81,5° schmolz — also nahezu reines o-Chloracetanilid, dessen weitere Reinigung erspart wurde. Der Kolbeninhalt wurde mit Soda alkalisiert und noch einmal mit Wasserdämpfen destilliert. Das erhaltene farblose Oel — im Gewicht von 1,8 g — gab ein Acetylprodukt, welches bei 110° erweicht und bei 163° vollständig schmilzt — nahezu reines p-Chloracetanilid, das weiter nicht mehr gereinigt wurde.

Einwirkung von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf β-Phenylhydroxylamin.

60 g reines β-Phenylhydroxylamin wurden in drei Portionen in 520 g bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure eingetragen; dasselbe löste sich in der Säure mit einer gelbbraunen Farbe auf. Nachdem alles eingetragen ist, korkt man die Kolben zu, befestigt den Stopfen mit einem Draht, damit kein HBr-Verlust entstehen kann, und lässt bei Winterkälte stehen. Nach einigen Tagen färbt sich die Reaktionsmasse schwach grau und nach einer Woche erstarrt es vollkommen; die graugrüne Farbe erhält dann einen Stich ins Violette. Jetzt lässt man die Reaktionsmasse so lange bei Kellertemperatur 4—5° stehen,

bis eine Probe davon mit Eisenchlorid kein Ausgangsmaterial mehr erkennen lässt. Nach drei Wochen ist dies der Fall. Jetzt filtriert man den entstandenen dicken Brei durch Glaswolle und wäscht den Niederschlag mit 100 g konzentrierter 50 % Bromwasserstoffsäure nach.

I. Niederschlag.

Der Niederschlag, welcher das bromwasserstoffsaure Salz der entstandenen Basen ist, wird mit Natron stark alkalisiert und fraktioniert mit Dampf destilliert. Das Destillat wird in 7 Fraktionen (die ersten drei und die letzten vier werden besonders verarbeitet, s. später) geteilt und, wie unten beschrieben, weiter verarbeitet. Die Gesamtmenge des erhaltenen Oeles war 54,3 g.

II. Filtrat.

Das Filtrat der obigen Ausscheidungen stellt eine dunkelbraune Lösung dar. Dieselbe wird mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, die nicht stark basischen Bestandteile durch Ausäthern entfernt, der Rückstand mit Natronlauge stark alkalisiert und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis eine Probe des Condensats, diazotiert, mit alkalischem R-Salz keine Färbung mehr gibt. Das wässerige Destillat besteht aus einem Oel, welches auch nach langem Stehen nicht erstarrt; dasselbe wird erschöpfend ausgeäthert, der Aether über Stangenkali getrocknet und verjagt. Es bleiben 7,7 g eines dunkel gefärbten Oeles zurück, das selbst durch mehrtägiges Stehenlassen im Eisschranke nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Trennung der Basen.

Die sämtlichen oben erhaltenen Oele sind nichts anderes als ein Gemisch von Anilin, o-Bromanilin, p-Bromanilin und Dibromanilin, und zwar letzteres von der Stel-

lung 2, 4. Behufs Trennung derselben wurde folgendermassen verfahren:

Hier wird die von *Beilstein*[1]) angegebene Methode angewendet, wodurch er das weniger basische o-Chloranilin durch Dampfdestillation aus saurer Lösung vom relativ stärker basischen p-Chloranilin trennt, und zwar so, dass aus saurer Lösung nur das o-Produkt übergeht, hingegen para im Rückstande bleibt. Dieselbe Methode lässt sich ebenso gut für o- und p-Bromanilin anwenden.

Die ersten drei Fraktionen von I (pag. 87) und das Oel, welches aus dem Filtrat II erhalten wurde (dieselben enthalten kein Dibromanilin), im Gesamtgewicht 30 g, wurden zusammengegossen, mit 1,5 Molekülen reiner, verdünnter Salzsäure (150—200 ccm Flüssigkeit) versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis keine Oeltropfen mehr erscheinen. Aus dem Destillat erhält man durch Ausäthern 4,6 g eines schwach gelb gefärbten Oeles, welches nach kurzer Zeit völlig zu schneeweissen, langen, dünnen, feinen Nadeln des o-Bromanilins erstarrt und direkt vollkommen rein ist — Schmelzpunkt 30—31,5°; es schmilzt auch nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol konstant bei 30 bis 31,5° (R.).[2]) Der Schmelzpunkt der Base stimmt mit dem des Typs vollkommen überein; es wurden zwei Proben genommen — eine von reinem o-Bromanilin, die andere von dem erhaltenen Produkt — und zusammen in dem gleichen Bade erhitzt, beide bei 30—31,5° vollkommen schmelzend. Ausserdem wurde ein Gemisch dieser zwei Proben gemacht und die Schmelzpunktsbestimmung des letztern führte ebenfalls zu demselben Resultate.

Es wurde eine Brombestimmung vorgenommen; die Analyse ergab folgende Resultate:

---

[1]) *Beilstein*, Handbuch d. org. Chem., pag. 314.

[2]) *Fittig, Mayer*, Ber. 7, pag. 1179.

0,1534 g der trockenen Substanz gaben 0,1682 g Ag Br.

In Prozenten:

Berechnet:	Gefunden:
Br = 46,51 %	Br = 46,67 %

Der Rückstand der sauren Dampfdestillation wurde stark alkalisiert und wiederum mit Dampf behandelt. Das im Destillate vorhandene Oel wurde mit Aether aufgenommen, der letztere über Kali getrocknet und verjagt. Man bekommt ein schwach gelb gefärbtes Oel, das nach mehrtägigem Stehen im Eisschranke teilweise zu einer Krystallmasse erstarrt Die festen Anteile, vom Oel abgesaugt und auf Thon getrocknet, schmelzen bei 63°. Der Körper wurde ferner aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und erwies sich mit p-Bromanilin identisch. Er bildet prachtvolle, spröde Oktaeder, die, wie oben bemerkt, bei 63° konstant schmelzen. [Es ist in der Litteratur der Schmelzpunkt des p-Bromanilins neben 63° auch 66,4° angegeben. Ich habe ihn nach wiederholter Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol, ferner aus einem Gemisch von Petroläther und Benzol stets bei 63° gefunden.][1])

Das ölige Filtrat von p-Bromanilin änderte sich nach mehrere Wochen langem Stehen im Eisschranke nicht.

Oel A.

Die letzten vier Fraktionen von I (pag. 87), die wiederum ölig blieben, wurden ausgeäthert; der Aether über Stangenkali getrocknet und verjagt. Als Rückstand blieben 32 g eines dunkel gefärbten Oeles, welches folgenderweise zum Erstarren gebracht wurde: man liess im Vacuumexsiccator stehen und warf in das Oel ein kleines Kryställchen von p-Bromanilin. Am nächsten Tage wurden

---

[1]) *Fittig, Mayer*, Berichte 7, pag. 1176; *Körner*, Jahrber. 1875, pag. 342.

prachtvolle, treppenförmig aneinander gehäufte, zolllange Oktaeder ausgeschieden, die bei 63 ° scharf schmolzen - also vollkommen reines p-Bromanilin. Nachher wurde das Oel von den Krystallen abgegossen und wiederum für sich stehen gelassen. Nach einigen Tagen schied sich eine neue Portion p-Bromanilin, das ebenfalls den scharfen Schmelzpunkt 63 ° besass. Der ölige Teil von diesem letzteren änderte sich nach mehrtägigem Aufbewahren im Eisschranke und im Vacuumexsiccator nicht. Dasselbe wurde mit 1,5 Molekülen stark verdünnter Salzsäure versetzt und mit Dampf destilliert. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis nur noch schwach milchige Flüssigkeit kam.

Der Rückstand von der sauren Dampfdestillation wurde alkalisiert und noch einmal mit Dampf behandelt; Säure-Destillat: S. Alkalisches Destillat: Alk. Säure-Destillat: S. Dasselbe enthält Oeltropfen, die nach kurzer Zeit teilweise erstarren.

Sämtliche Flüssigkeiten wurden erschöpfend mit Aether behandelt, der nach dem Trocknen des Auszuges verjagt wurde; es blieben 3,0 g eines braun gefärbten Oeles zurück, welches nach eintägigem Stehen eine Krystallmasse ausschied, die, abgesaugt und auf Thon getrocknet, bei 79—80 ° schmolz. Der Körper wurde ferner aus verdünntem Alkohol, dann aus hochsiedendem Ligroïn bis Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert. Er bildet aus verdünntem Alkohol haardünne, lange, schneeweisse Nadeln; aus Ligroïn halbmillimeterdicke, lange, glasglänzende, spröde, völlig farblose Nadeln, die bei 79,5 ° konstant schmelzen, was mit dem Schmelzpunkt des 2,4-Dibromanilins übereinstimmt.[1]) Es wurde ebenso, wie bei o-Bromanilin, der Schmelzpunkt vom Typ und dem erhaltenen Produkt zusammen im gleichen Bade bestimmt; dann der Schmelz-

[1]) *Fittig* und *Büchner*, Ann. 188, pag. 26.

punkt des Gemisches von beiden u. s. w. In allen diesen Fällen schmolz der Körper bei 79,5 ° konstant.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,1912 g der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergaben 0,2854 g Ag Br.

In Prozenten:

Berechnet:	Gefunden:
Br = 63,75 %	Br = 63,44 %

Das ölige Filtrat von Dibromanilin wurde für sich der fraktionierten Dampfdestillation unterworfen Von den vier Fraktionen enthalten die zwei letzten, bis auf eine ganz kleine Menge eines Oeles, das nicht berücksichtigt wurde, Dibromanilin, die zwei ersten hingegen ausschliesslich o-Bromanilin. Im ganzen wurden aus dem Oel, welches aus saurer Lösung übergegangen war, 1,4 g Dibromanilin und 0,7 g o-Bromanilin erhalten.

Alkalisches Destillat — Alk: Das alkalische Destillat, welches die Hauptmenge bildet, wurde ausgeäthert und nach dem Trocknen des Aetherextraktes über Stangenkali das Lösungsmittel verjagt.

Das zurückgebliebene, schwach gelb gefärbte Oel scheidet nach kurzer Zeit eine Portion von p-Bromanilin aus und bleibt nach drei Wochen langem Aufbewahren im Eisschranke unverändert. — Oel B.

Oel A + Oel B.

Die beiden Oele konnten durch drei Wochen langes Aufbewahren im Eisschranke nicht zum Erstarren gebracht werden. Dieselben wurden zusammengegeben und, für sich fraktioniert, mit Dampf destilliert. Das Destillat wurde in vier Fraktionen geteilt; die beiden ersten davon (die die Hauptmenge bilden) zeigten mit Chlorkalklösung die charakteristische Färbung des Anilins — Fr. 1, 2. Was die bei-

den letzteren betrifft, so gibt die dritte ein Oel, das bald in der Vorlage teilweise erstarrt; die vierte erstarrt schon im Kühler. — Fr. 3, 4.

Fr. 3, 4.

Die festen Anteile davon, abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigten den konstanten Schmelzpunkt 79,5 ° des 2,4-Dibromanilins. Das ölige Filtrat der obigen Ausscheidungen wurde mit 1,5 Molekülen stark verdünnter Salzsäure versetzt und mit Dampf destilliert. Es destillierte ausschliesslich Dibromanilin, welches so rein ist, dass es keiner weiteren Reinigung mehr bedarf — Schmelzpunkt 79,5 °.

Der Rückstand der sauren Dampfdestillation wurde alkalisiert und wieder mit Dampf behandelt. Das überdestillierte Oel wurde mit Aether aufgenommen, der Auszug getrocknet und der Aether verjagt. Das zurückgebliebene Oel erstarrte nach kurzer Zeit (durch Einwerfen von Spuren p-Bromanilin) zum grossen Teil zu p-Bromanilin mit dem Schmelzpunkt 63 °. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt. Das ölige Filtrat davon wurde noch einmal für sich fraktioniert, mit Dampf destilliert und in drei Fraktionen aufgefangen. Von diesen drei Fraktionen 1, 2, 3 gab die letzte wieder etwas p-Bromanilin, wobei die Hauptmenge desselben ölig blieb. Dies wurde abermals mit Dampf fraktioniert, destilliert und in der letzten Fraktion kleine Mengen p-Bromanilin gefunden.

Die Fraktionen 1 und 2 konnten nicht zum Erstarren gebracht werden, trotz des langen Aufbewahrens im Eisschranke und im Vacuumexsiccator. Alle diese Oele, die auf diese Weise nicht zum Erstarren gebracht werden konnten, geben mit Chlorkalklösung die charakteristische Färbung des Anilins (es wurde eine Probe vom Oel und reinem Anilin mit Chlorkalklösung versetzt und bei beiden

wurden die gleichen Erscheinungen beobachtet). Daraus kann geschlossen werden, dass sie, wenn nicht ausschliesslich, so doch zum grössten Teil aus Anilin bestehen.

Fr. 1, 2.

Diese beiden ersten Fraktionen bleiben vollkommen ölig; sie zeigen mit Chlorkalklösung wiederum die blauviolette Färbung des Anilins (mit Typ verglichen). Um sicher zu sein, dass dem keine fremden Körper beigemengt sind, wurde das Oel für sich der fraktionierten Dampfdestillation unterworfen.

Alle fünf Fraktionen des Destillates zeigten mit Chlorkalk die Anilinfärbung, nur die letzte zeigte einen sehr schwachen Stich ins Gelbe. Die ersten vier Fraktionen wurden acetyliert und das gewonnene Acetylprodukt, aus Wasser umkrystallisiert, zeigte den konstanten Schmelzpunkt 113—114° des Acetanilids. Die Menge des erhaltenen Anilins betrug etwa 4 g. Hiermit wurden alle Basen annähernd von einander getrennt, indem als Mittel die fraktionierte Destillation für sich und sodann die fraktionierte Destillation der Basen aus saurer Lösung zu Hülfe genommen wurde. Eine quantitative Trennung derselben scheint kaum möglich zu sein, weil die grosse Anzahl der Operationen, besonders die wiederholten Dampfdestillationen, sehr leicht ziemlich bedeutende Verluste verursachen.

Es wurden im ganzen aus 62 g Rohöl 22 g reines p-Bromanilin, 5,3 g o-Bromanilin, 2,5 g 2,4-Dibromanilin und etwa 4 g Anilin erhalten. Die Bildung des Dibromanilins und Anilins findet nicht nachträglich statt; dasselbe entsteht zusammen mit o- und p-Bromanilin bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf β-Phenylhydroxylamin. Da p-Bromanilin, mit Salzsäure auf 150° erhitzt, sich in Di-, Tribromanilin und Anilin spaltet,[1]) so konnte vermutet

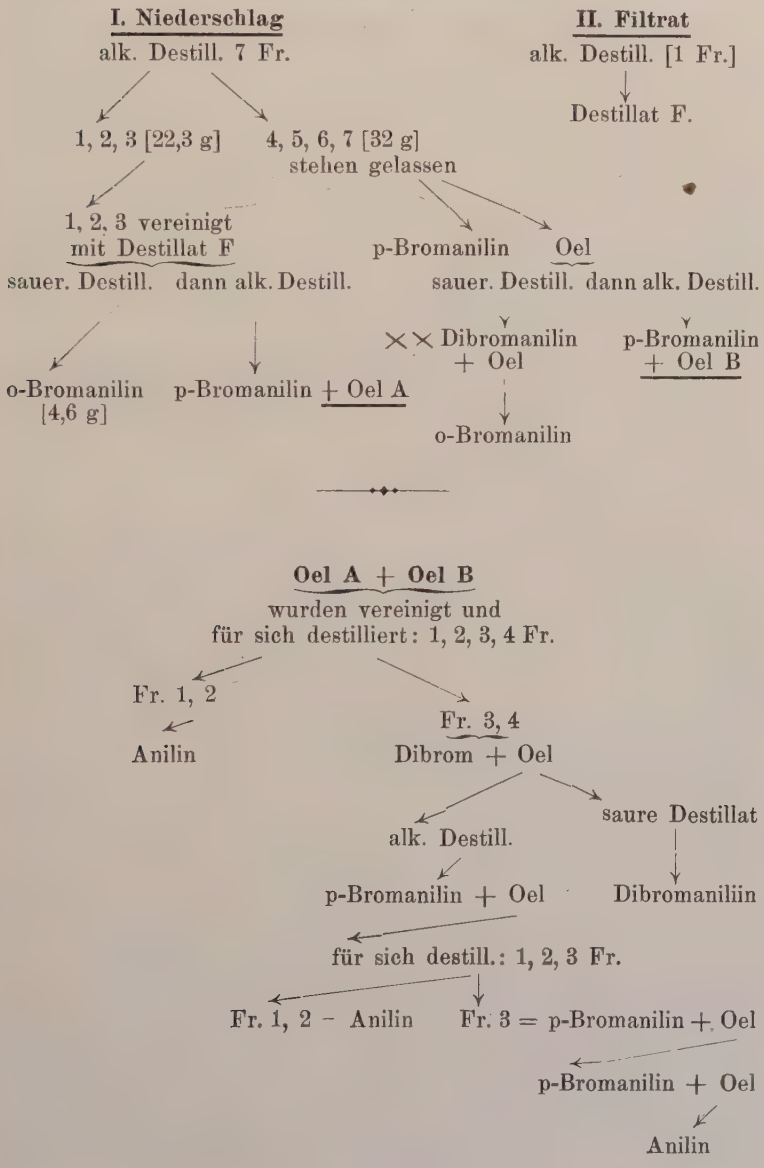
[1]) *Fittig* und *Büchner*, Ann. 188, pag. 23.

werden, dass derselbe Vorgang (wenn auch in kleinen Mengen) auch bei der Dampfdestillation des p-Bromanilins aus salzsaurer Lösung stattfinden würde. Aber dies ist nicht der Fall.

Zu diesem Zwecke wurden 4 g reines p-Bromanilin mit etwa 3 Molekülen Salzsäure versetzt, mit Wasser verdünnt und 10 Stunden auf dem Rückflusskühler gekocht. Nachher wurde der Kolbeninhalt mit Wasserdampf destilliert. Es kam eine ganz schwach getrübte Flüssigkeit, die erschöpfend ausgeäthert wurde; nach dem Trocknen des Aetherauszuges und Verflüchtigung des Aethers blieb eine ganz kleine Menge eines Oeles zurück, das am nächsten Tage zum Teil zu feinen Nadeln erstarrte. Die Menge der festen Teile reicht kaum für eine Schmelzpunktbestimmung, dieselbe schmolz bei 78—79 ° — was vermutlich Dibromanilin ist. Da aber bei den oben beschriebenen Trennungen die Menge der Säure geringer war als 3 Moleküle und die Zeit der Einwirkung viel kürzer als 10 Stunden (höchstens 1 Stunde), so konnte bei diesen Bedingungen unmöglich in dem Masse Dibromanilin und Anilin, durch Zersetzung von p-Bromanilin, gebildet werden. Also ist es wahrscheinlicher, dass die Bildung der Basen schon am Anfang stattgefunden hat.

Tabelle III.

Tabellarische Uebersicht der Trennung der Basen.



Einwirkung von bei 0 ° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf β-Phenylhydroxylamin.

5 g fein gepulverten β-Phenylhydroxylamins wurden in 40 cc bei 0 ° gesättigter Jodwasserstoffsäure langsam eingetragen. Die Reaktion ist dabei sehr heftig, daher starke Kühlung und langsames Eintragen unerlässlich. Letzteres löst sich in der Säure momentan mit einer intensiv rotbraunen Farbe auf. Nach zehn Tage langem Stehen im Eiswasser verwandelt sich die Masse in einen dünnen Brei, dessen Farbe durch das ausgeschiedene Jod und die eingetretene Verkohlung schwarz geworden ist.

Man verdünnt die Masse mit dem mehrfachen Volumen Wasser, äthert sauer A, alkalisch B und neutral C aus.

Aetherauszug A.

Der saure Aether stellt eine dunkelgefärbte Lösung dar, die das gesamte freie Jod enthält. Um letzteres zu entfernen, schüttelt man die Lösung längere Zeit mit verdünnter schwefliger Säure und trocknet den Aether über $CaCl_2$. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels bleibt ein Rückstand — 1,0 g einer harzigen Masse — zurück, der wiederholt mit Petroläther durchgeschüttelt wurde, um eventuell vorhandenes Azoxybenzol zu isolieren. Nach dem Verjagen des Petroläthers blieb ein Rückstand zurück.

Aetherauszug B.

Der Aether wurde über Stangenkali getrocknet und abdestilliert. Es blieben 2,8 g einer dunklen Masse zurück, die der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde. Es wurden 2,1 g eines gelben Oeles erhalten, welches selbst nach längerem Stehen in der Kälte nicht erstarrte; dasselbe gibt mit Chlorkalklösung die charakteristische blaue Färbung des Anilins. Das Oel wurde mit Essigsäureanhy-

drid eine halbe Stunde auf der freien Flamme gekocht und in kaltes Wasser gegossen. Nach kurzer Zeit schieden sich Krystalle aus, die, weiter aus Wasser umkrystallisiert, die perlmutterglänzenden Blätter des Acetanilids gaben, die bei 113—114° konstant schmolzen.

Aetherauszug C.

Nach dem Verjagen des über wasserfreier Potasche getrockneten Aethers blieb fast kein Rückstand zurück. Bei der Einwirkung von konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf β-Phenylhydroxylamin findet also eine Reduktion des letzteren zu Anilin statt, was folgendermassen erklärt werden kann: die Jodwasserstoffsäure zersetzt sich bei der Reaktion zu freiem Jod und Wasserstoff, welch letzterer reduzierend auf das Hydroxylamin einwirkt. Hingegen reicht die oxydierende Kraft des freien Jods so weit, dass fast die Häfte des Hydroxylamins unter Bildung geringer Mengen blauer Farbstoffe verkohlt wird. Es entstehen keine Azoxykörper, keine Amidophenole und auch keine Jodsubstitutionsprodukte des Anilins.

Einwirkung von bei 0° gesättigter Fluorwasserstoffsäure auf β-Phenylhydroxylamin.

In 25 cc bei 0° gesättigter Fluorwasserstoffsäure, die sich in einem Platintigel befindet, wird portionenweise 4 g fein gepulvertes β-Phenylhydroxylamin eingetragen. Hierbei bilden sich feste, spröde Klumpen, die beim Zerdrücken zum grössten Teil in Lösung gehen. Nach zwei Stunden schlägt die gelbe Farbe der Lösung in eine braune um. Man verkorkt das Platingefäss mit einem Gummistopfen und lässt so lange im Eiswasser stehen, bis eine Probe der Reaktionsmasse mit Eisenchlorid kein Ausgangsmaterial mehr anzeigt. Nach drei Wochen ist dies der Fall, indem

sich ein tiefgrüner, dicker Brei gebildet hat, welcher noch stark nach Fluorwasserstoffsäure riecht.

Nachdem man sich überzeugt hat, dass alles Hydroxylamin in Reaktion gegangen ist, verdünnt man die Reaktionsmasse mit zehnfachem Volumen Wasser, filtriert von den ungelöst gebliebenen, tiefgrün gefärbten Partieen ab, wäscht den Niederschlag mit Wasser und äthert das Filtrat sauer A, alkalisch B und neutral C aus.

I. Filtrat.

Aetherauszug A.

Die über $CaCl_2$ getrocknete grüne Lösung wurde vom Aether befreit. Als Rückstand blieben 0,3 g einer grünen, merkwürdig riechenden Masse zurück. Letztere wurde mit niedrig siedendem Petroläther einigemal tüchtig durchgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Petroläthers hinterblieb 0,1 g eines schwach gelb gefärbten Oeles, das bald zu Nadeln des Azoxybenzols erstarrte; Schmelzpunkt 36 °.

Aetherauszug B.

Derselbe stellt eine tiefblau gefärbte Lösung dar, welche, über Stangenkali getrocknet, von Aether befreit wurde. Es blieben 0,4 g eines harzigen, tiefblauen Rückstandes zurück, der der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde. Es kam als Destillat eine ganz klare Flüssigkeit, die jedoch, diazotiert mit alkalischem α-Napthol, eine tiefrote Färbung gab. Aus diesem Grunde wurden die sämtlichen Destillate erschöpfend ausgeäthert und nach dem Verjagen des getrockneten Aethers hinterblieb 0,06 g eines schwach gelb gefärbten Oeles, welches mit Chlorkalklösung nicht die charakteristische blaue Färbung des

Anilins gab, sondern eine gelbe. Nach zwei Tage langem Stehen erstarrt das Oel teilweise zu langen Nadeln; es gibt mit verdünnter Schwefelsäure ein schwer lösliches Sulfat. Die Zusammensetzung des Körpers konnte vielleicht mit der des p-Fluoranilins verglichen werden, obgleich es noch nicht gelungen ist, letzteres in festem Zustande zu erhalten. [1]) Die Menge des Körpers war so klein, dass weitere Untersuchungen desselben unmöglich waren.

Aetherauszug C.

Die braune Lösung wurde über wasserfreier Potasche getrocknet und der Aether abdestilliert. Als Rückstand blieb 0,1 g einer breiigen Masse zurück, die zwar mit alkalischem α-Naphtol und Ferridcyankalium deutliche Indophenolreaktion gab, wovon jedoch keine wägbare Menge Amidophenol isoliert werden konnte.

II. Niederschlag.

Der in verdünnter Fluorwasserstoffsäure ungelöst gebliebene Anteil wurde abfiltriert und getrocknet. Derselbe — im Gewicht 4,2 g — ist prachtvoll grün gefärbt und stellt das fluorwasserstoffsaure Salz eines Farbstoffes dar, dessen Base schön blau gefärbt ist. Der Nachweis des Fluors im Farbstoffsalz wurde nach folgender Methode ausgeführt: eine Probe des grünen Salzes wurde in einem Glührörchen mit gepulvertem Alkali gemischt und so lange auf einer Bunsenflamme geglüht, bis es ganz hell wurde. Sodann wurde das noch heisse Röhrchen in 4 cc kaltes Wasser eingetaucht, ausgelaugt und die Lauge von den Glassplittern abfiltriert. Das klare Filtrat, welches Fluor als Fluorkalium enthält, wurde mit verdünnter Salpetersäure genau neutralisiert und mit Chlorcalciumlösung ver-

[1]) *Wallach, Heusler*, Ann. 243, 223.

setzt; es fällt ein weisser Niederschlag von $CaFl_2$, welcher abfiltriert und getrocknet wurde, aus. Letzteres wurde mit reinem, gepulvertem SiO_2 zusammengemischt und mit ein paar Tropfen konzentrierter Schwefelsäure erhitzt; ein an einem Glasstabe hängender Tropfen Wasser wurde getrübt, was die Anwesenheit von Fluor andeutet.

Zersetzung des Farbstoffs mit Natronlauge.

4 g des Salzes wurden in einem Mörser mit 10 cc Wasser fein zerrieben und in einem Kolben mit 80 cc 8 % Natronlauge versetzt und erhitzt. Es entsteht eine tiefblaue Lösung, die nach dem Erkalten abfiltriert wurde. Der grösste Teil des Farbstoffs bleibt in der Lösung. Die Menge des Niederschlags betrug 1,1 g.

Die freie Base, der vermutlich harzige Verunreinigungen beigemengt sind, löst sich teilweise in verdünnter Salzsäure mit grüner, in Natronlauge mit blauer Farbe; in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte ebenfalls blau, in der Wärme grün. Sehr schwer löslich in Petroläther, leichter in Benzol, Xylol, Alkohol. Der aus heissem Benzol gereinigte Farbstoff stellt einen amorphen, goldschimmernden Körper dar, der folgenderweise schmilzt; bei 80° zieht er sich zusammen, bei 180° ist er scheinbar schmelzend (indem er sich an die Wand des Röhrchens klebt) und bei 200° schmilzt er unter Zersetzung vollständig. Die Menge des reinen Farbstoffs betrug 0,25 g. Derselbe enthält kein Fluor.

Wie aus dem vorhergehenden ersichtlich, ist die Wirkung von konzentrierter Fluorwasserstoffsäure auf β-Phenylhydroxylamin eine ganz andere, als die der übrigen Mineralsäuren. Die Hauptmenge des Hydroxylamins verwandelt sich dabei in einen blauen Farbstoff, dessen Salze grün sind; hingegen ist die Menge des Azoxybenzols, der Amidophenole und wahrscheinlich auch der Fluorbasen verhältnismässig sehr gering.